

Ausbeute 0.55 g (60% d. Th.). Schmp. 289° (Mikroanalyse unter 1. mitgeteilt). Das Benzol-Filtrat wird, mit dem Waschäther vereinigt, in Kältemischung gestellt, nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen krystallisiert der Triphenylmethyläther des Oxy-binaphthylenoxyds aus. Ausbeute 0.45 g (40% d. Th.); Schmp. 237°, identisch mit dem unter 2. beschriebenen Präparat.

170. F. Arndt, B. Eistert und W. Partale:
Synthesen mit Diazo-methan, III.¹⁾: Über *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd
und die aus ihm zugänglichen Stoffe.

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

(Eingegangen am 11. April 1928.)

Das in Mitteilung I¹⁾ unter dem Namen „Nitraldin“ beschriebene Hauptprodukt der Reaktion zwischen *o*-Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan ist *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd (I). Die isomere Nitrosoverbindung, welche durch milde Säure-Wirkung aus dem „Nitraldin“ entsteht, ist [*o*-Nitroso-benzoyl]-carbinol (II). Dieses geht durch nochmalige Isomerisation in *N*-[Oxy-methyl]-benzisoaxazon (III) über. Letztere Umwandlung ist glatt realisierbar nur in Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd; dieser verhindert die Dissoziation von III in Formaldehyd und Benzisoaxazon, welche anderenfalls zur Verharzung oder, bei Gegenwart von Säure, zur Bildung von Methylen-bis-benzisoaxazon (IV) führt.

Dies sind die in der ersten Mitteilung beschriebenen Umwandlungen des „Nitraldins“. Die Konstitutionen III und IV sind bereits dort wiedergegeben und bewiesen; gerade ihre Erkenntnis führte aber bezüglich des „Nitraldins“ und der „Nitrosoverbindung“ in die Irre, indem sie auch für diese ein von den übrigen getrenntes Kohlenstoffatom vermuten ließ (vergl. die a. a. O. als möglich diskutierten Formeln). Daß dies dagegen in der zweiten Stufe, der „Nitrosoverbindung“, noch nicht der Fall ist, erkannten wir zuerst daran, daß letztere bei Einwirkung von Lauge, wenn auch nur in geringer Menge, *N*-Oxy-isatin liefert; also mußte hier noch ein zusammenhängendes Kohlenstoff-Skelett vorliegen, womit Formel II die wahrscheinlichste war. Um sie zu beweisen, mußte versucht werden, die Nitrosoverbindung zu Aminogruppe zu reduzieren und für das entstandene Amin die Konstitution als das bisher unbekannte [*o*-Amino-benzoyl]-carbinol (V) sicherzustellen; hier bot sich mehr Aussicht auf Gelingen des Konstitutions-Beweises, weil die Ketol-Seitenkette nicht mehr durch eine oxydierende *o*-ständige Gruppe „bedroht“ ist. Da aber die „Nitrosoverbindung“ bei der geringsten sauren oder alkalischen Einwirkung, ja durch bloßes Erwärmen, schon für sich allein tiefgreifende Umwandlung erleidet, so mußte ein in fast neutralem Medium schnell und spezifisch wirkendes Reduktionsmittel gefunden werden. Als solches erwies sich eine verdünnte wäßrige Lösung von Hydrazin-carbonat: Diese führt schon bei mildem

¹⁾ Mitteilung I: B. 60, 446 [1927]; II: B. 60, 1364. — Siehe auch Ztschr. angew. Chem. 40, 1099 [1927].

Erwärmen die Nitrosogruppe nach der Gleichung $R.NO + N_2H_4 = R.NH_2 + N_2 + H_2O$ unter Entwicklung der berechneten Menge Stickstoff glatt in die Aminogruppe über. Daß die entstehende Aminbase wirklich [*o*-Amino-benzoyl]-carbinol (V) ist, folgt daraus, daß sie diazotierbar ist, Mono- und Diacylderivate und ein Phenyl-hydrason liefert, und vor allem daraus, daß sie bei Erwärmen mit Lauge glatt unter Wasser-Abspaltung in Indoxyl übergeht. Hierdurch ist das zusammenhängende Kohlenstoff-Skelett endgültig sichergestellt.

Für „Nitraldin“ selbst blieben hiernach, in Anbetracht des Fehlens von Carbonyl- und Hydroxyl-Reaktionen, nur noch die Formeln I und VI. Letztere trug der scheinbaren Sonderstellung des *o*-Nitro-benzaldehyds Rechnung, indem sie eine strukturelle Mitwirkung der Nitrogruppe zum Ausdruck brachte; im übrigen gehen beide durch einfachen Bindungswechsel ineinander über und erklären alle Umwandlungen, auch die unten zu beschreibenden, im wesentlichen in gleicher Weise. Die Entscheidung zugunsten von I fiel durch die Erkenntnis, daß die Sonderstellung des *o*-Nitro-benzaldehyds gar nicht besteht, sondern daß auch andere Aldehyde mit Diazo-methan, statt der Methylketone, Isomere derselben liefern, die hier nur als Äthylenoxyde aufgefaßt werden können (siehe die auf S. 1118 folgende Mitteilung).

Für die richtige Erkenntnis war es ein ungünstiger Zufall, daß die Bildung von Äthylenoxyd aus Aldehyd und Diazo-methan, an sich eine einfache und einleuchtende Reaktion, zuerst beim *o*-Nitro-benzaldehyd aufgefunden wurde, wo die Äthylenoxyd-Eigenschaften des Produktes durch die *o*-ständige Nitrogruppe so weitgehend modifiziert sind. Von einem Stoff der Formel I war zunächst nicht zu erwarten, daß er beim Erhitzen Formaldehyd abspalten, beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure unter Feuer-Erscheinung explodieren und derart leicht in II und IV übergehen würde. Die nachträgliche Erklärung liegt natürlich darin, daß einerseits die Nitrogruppe, wie altbekannt, „in die in Umwandlung befindliche Seitenkette eingreift“, andererseits diese Umwandlung der Seitenkette hier bei dem Äthylenoxyd-Ring besonders leicht eintritt. Infolge dieser Wechselwirkung ist es nicht möglich, in irgend saurem Medium die charakteristischen Umwandlungen des Äthylenoxyd-Ringes bei I unverfälscht durchzuführen. So führt Einwirkung von Salzsäure, statt zu dem Chlorhydrin VIII, lediglich zu IV. Essigsäure-anhydrid wirkt als solches nicht merkbar ein, sehr energisch aber in Gegenwart von etwas Ferrichlorid; dies ist, wie Knoevenagel fand²⁾, ein für Äthylenoxyde typisches Verhalten. Während aber sonst dabei die entsprechenden Diacetyl-glykole entstehen, bildet sich hier die Acetylverbindung des [*o*-Nitroso-benzoyl]-carbinols (VII)³⁾. Milde Säure-Wirkung endlich führt, statt zu dem Glykol, zu dem Nitroso-carbinol II. Hiermit ist aber der Austausch der Oxydationsstufe zwischen den beiden *o*-ständigen Gruppen noch nicht beendet: bei bloßem Erwärmen bricht nun die, ihrerseits noch umwandlungsfähige, Ketol-Seitenkette von II unter dem Einfluß der Nitrosogruppe auseinander, indem die ganze Gruppe $CH_2.OH$ als solche vom Kohlenstoff an den Stickstoff springt unter Bildung von III. Dissoziation von III liefert dann den Formaldehyd.

²⁾ Knoevenagel, A. 402, 134 [1913].

³⁾ Es muß jedoch die Möglichkeit offengelassen werden, daß sich die Acetylverbindung von einer anderen desmotropen Form der Ketolgruppe ableitet.

Auch die Formaldehyd-Abspaltung direkt aus I ist derart aufzufassen. Diese Formaldehyd-Abspaltungen, welche im allgemeinen weder Äthylenoxyde noch Ketole zeigen, täuschten anfangs die Konstitution von Methylenäthern vor.

Wie alle Ketole, kann man auch das [*o*-Nitroso-benzoyl]-carbinol desmotrop als Oxy-äthylenoxyd auffassen. Unter diesem Gesichtspunkt entspricht die Isomerisierung von I in II vollkommen derjenigen von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitroso-benzoesäure. Während aber letztere nur durch Licht-Wirkung erreicht worden ist, wird die von I in II durch milden chemischen Einfluß bewirkt.

Das Eingreifen der Nitrogruppe in die Umwandlungen des Äthylenoxyd-Ringes unterbleibt dagegen in alkalischem Medium. In Pyridin-Lösung läßt sich glatt Chlorwasserstoff an I addieren zu dem Chlorhydrin VIII, dessen Konstitution bewiesen wurde durch Oxydation zu dem früher⁴⁾ beschriebenen ω -Chlor-*o*-nitro-acetophenon von sichergestellter Konstitution. VIII geht schon mit verd. Lauge in der Kälte wieder in I über; mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann (welches auf I ohne Einwirkung ist) liefert es dagegen glatt ein Benzoylderivat, welches auch direkt aus I durch Anlagerung von Benzoylchlorid in Pyridin-Lösung entsteht. Diese Anlagerung von Säurechlorid in Pyridin-Lösung, die also im gleichen Sinne erfolgt wie die von Chlorwasserstoff, und die wir auch mit Acetylchlorid durchführten, ist, wie durch Parallelversuche mit Epichlorhydrin festgestellt wurde, ebenfalls eine für Äthylenoxyde allgemein gültige Reaktion. Durch diese reversiblen Anlagerungs-Reaktionen in alkalischem Medium gibt sich das „Nitraldin“ als Äthylenoxyd zu erkennen⁵⁾. Besonders bezeichnend ist, daß diese Anlagerungsprodukte, in denen die Spannung des Äthylenoxyd-Ringes gelöst ist, keine explosiven Eigenschaften mehr zeigen, sondern sich normal wie Mononitroverbindungen verhalten, z. B. sich in konz. Schwefelsäure ohne Reaktion lösen.

Ebenso wie die Umwandlungen des Äthylenoxyd-Ringes in I, außer in alkalischem Medium, durch die Nitrogruppe gestört werden, ist umgekehrt auch die Reduktion der Nitrogruppe nicht ohne Einmischung des Äthylenoxyd-Ringes gelungen. Bei Reduktionsversuchen mit I haben wir unter gewissen Bedingungen ein wenig Anthranil (also wieder unter Auseinanderbrechen der Seitenkette), unter anderen Bedingungen etwas Indol erhalten; das Hauptergebnis war aber stets allgemeine Verharzung. Dagegen läßt sich das Nitro-chlorhydrin VIII, in dem der Äthylenoxyd-Ring vorher geöffnet worden ist, glatt zu [*o*-Amino-phenyl]-glykolchlorhydrin (IX) reduzieren. Dieses geht mit Lauge teilweise in Indol, daneben in Polymere des Indols oder des hypothetischen [*o*-Amino-phenyl]-äthylenoxyds über.

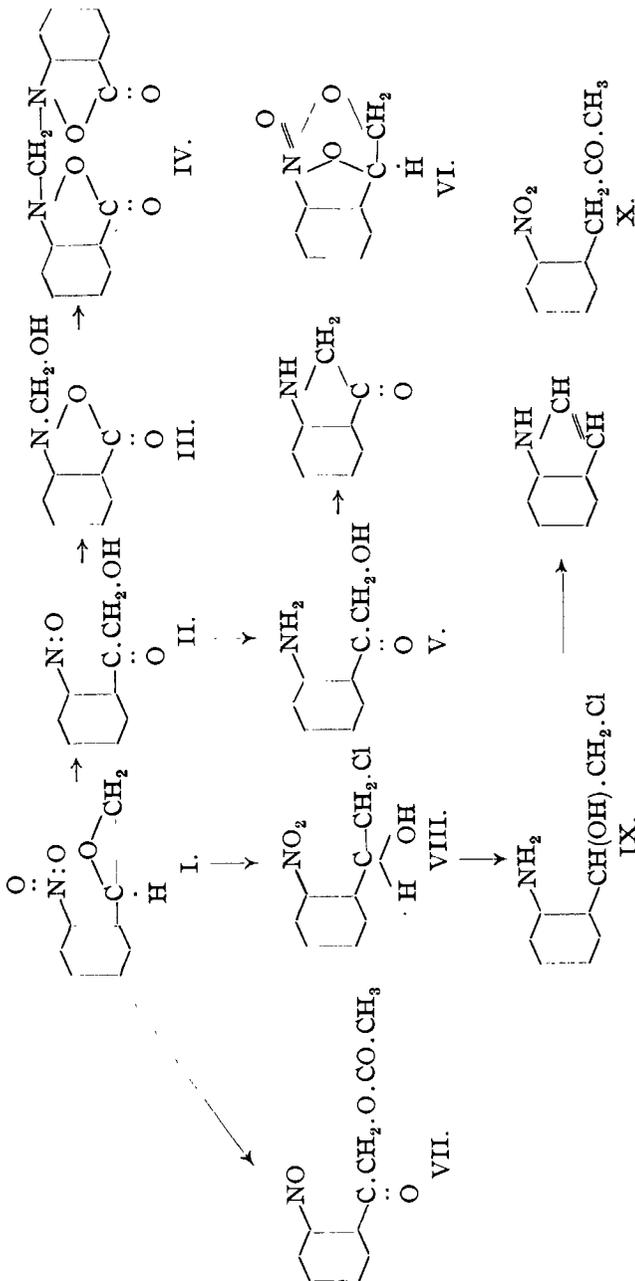
Nach den Arbeiten von Tiffenau⁶⁾ lassen sich Äthylenoxyde in die isomeren Aldehyde umlagern. Solche Isomerisation ist aber bei I ebenfalls

⁴⁾ Mitteilung II, S. 1369.

⁵⁾ Ein direkter Beweis der Formel I durch Synthese aus *o*-Nitro-styrol nach üblichen Methoden ist bisher daran gescheitert, daß *o*-Nitro-styrol sehr schwer zugänglich und anscheinend zu Additions-Reaktionen wenig geneigt ist. Wir gedenken diesen Beweis in der *para*-Reihe zu führen (siehe die auf S. 1918 folgende Mitteilung), wo diese Schwierigkeiten geringer sein dürften.

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **140**, 1595; Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 763 [1926].

daran gescheitert, daß unter den dafür erforderlichen Bedingungen die Einmischung der Nitrogruppe nicht zu verhindern ist; auch würde der zu erwartende [*o*-Nitro-phenyl]-acetaldehyd dabei seinerseits verharzen.



Daß aber zwischen I und [*o*-Nitro-phenyl]-acetaldehyd Beziehungen bestehen, zeigt sich an den Nebenprodukten der Reaktion, die als Hauptprodukt I liefert. Unter diesen

Nebenprodukten, deren Gesamtmenge gering ist, wurde *o*-Nitro-acetophenon isoliert; hier ist also, zu einem kleinen Bruchteil, die normale Schlotterbecksche Reaktion eingetreten. Außerdem entsteht aber noch ein zweites

Nebenprodukt, das sich schon bei den ersten Versuchen durch die intensive Violettfärbung verriet, welche die alkohol. Mutterlauge des „Nitraldins“ mit verd. Lauge geben. Unsere auf diese Farbreaktion gegründete Arbeits-Hypothese, daß es sich um das bisher unbekannte [*o*-Nitro-phenyl]-aceton (X) handele, erwies sich als richtig: Der Stoff konnte vom *o*-Nitro-aceto-

phenon durch die größere Geschwindigkeit seiner Semicarbazon-Bildung getrennt und so rein isoliert werden; durch Synthese mittels Acetessigesters

nach üblichen Methoden wurde seine Konstitution als X sichergestellt. Wir führen diese Bildung des [Nitro-phenyl]-acetons aus Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan darauf zurück, daß als Zwischenprodukt [*o*-Nitro-phenyl]-acetaldehyd auftritt, der dann mit dem Diazo-methan in normaler Reaktion das Keton X liefert. Tatsächlich erhielten wir aus dem nach Weerman⁷⁾ dargestellten [*o*-Nitro-phenyl]-acetaldehyd mit Diazo-methan glatt das gleiche Keton X. Die Bildung des Aldehyds ihrerseits kann aber nicht aus fertigem I erfolgen, da dieses sich unter den Versuchsbedingungen nicht zu dem Aldehyd isomerisiert; vielmehr nehmen wir an, daß sie aus dem, als erstes Reaktionsprodukt auftretenden, Dihydro-furodiazol erfolgt, welches alle drei Reaktionsprodukte liefern kann (siehe auf S. 1118 folgende Mitteilung).

Eine gewisse präparative Bedeutung der hier mitgeteilten Befunde erblicken wir u. a. in dem Zugänglichwerden der *o*-substituierten Benzoyl-carbinole und Phenyl-glykolchlorhydrine, die auf andere Weise bisher nicht zu erhalten sind. Es ist anzunehmen, daß diese Stoffe zu Synthesen von Ringsystemen, z. B. Dioxy-chinolinen und Indolderivaten, dienen können.

Der I.-G. Farben-Industrie, Leverkusen, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Justus-Liebig-Gesellschaft danken wir auch an dieser Stelle aufrichtig für freundliche Unterstützung der in dieser und den nachfolgenden Mitteilungen niedergelegten Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche.

o-Nitrophenyl-äthylenoxyd (I); in Mitteil. I, S. 451, als „Nitraldin“ beschrieben.

Nach Erhitzen mit geringem Überschuß von Phenylisocyanat unter Feuchtigkeits-Abschluß $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 130–140° krystallisierte in der Kälte der Stoff unverändert aus. Bei höherer Temperatur tiefgreifende Zersetzung, wie auch in anderen Lösungsmitteln. Die benzolische Lösung erleidet bei Zusatz von etwas sublimiertem Ferrichlorid Verharzung unter Bildung von Formaldehyd.

Reduktion mit Zinn und Eisessig, Verdünnen und Wasserdampf-Destillation gab ein Destillat, das stark den Geruch des Anthranils zeigte (der von dem des *C*-Methyl-anthranils, das nach Chinolin riecht, leicht unterscheidbar ist) und mit Mercurichlorid-Lösung etwas von der Mercurichlorid-Additionsverbindung des Anthranils auskrystallisieren ließ.

Durch 5 Min. langes Kochen mit Hydrazin-Hydrat in alkohol. Lösung, Wasserdampf-Destillation, Ausäthern des Destillats usw. wurde ein wenig Indol erhalten, identifiziert durch Misch-Schmelzpunkt mit Vergleichspräparat. Rückstand der Wasserdampf-Destillation braune, harzige Flüssigkeit.

o-Nitrophenyl-äthylenchlorhydrin (VIII).

In ca. 70 ccm trocknes Pyridin wird unter guter Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet, bis ein Brei von Hydrochlorid entsteht, eine Lösung von 5 g *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd in ca. 30 ccm Pyridin zugegeben, allmählich erwärmt und dann 1 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird in so

⁷⁾ A. 401, 10 [1913].

viel 10-proz. Salzsäure gegossen, daß der Pyridin-Geruch verschwindet, 4-mal ausgeäthert, die vereinigten Äther-Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther-Rückstand erstarrt meist erst nach längerem Stehen und Anreiben mit Ligroin, schneller beim Animpfen mit fertigen Krystallen. Ausbeute 3 g. Aus Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff farblose Plättchen, Schmp. 60—61°, Sdp.₁₇ 170° unter nicht unerheblicher Zersetzung. In Wasser und Ligroin in der Hitze mäßig löslich, in den meisten organischen Mitteln sehr leicht. Konz. Schwefelsäure löst farblos ohne merkbare Reaktion.

0.1496 g Sbst.: 0.0264 g Cl. — $C_8H_8O_3NCl$. Ber. Cl 17.6. Gef. Cl 17.7.

Beim Übergießen mit kalter 2-n. Natronlauge wird der Stoff alsbald ölig und scheidet beim Schütteln Krystalle von I ab. Wird aber vorher mit Benzoylchlorid versetzt und dann mit Lauge geschüttelt, so erhält man die unten beschriebene Benzoylverbindung, Schmp. und Misch-Schmp. 87—88°.

0.2 g des Stoffes und 0.2 g Kaliumbichromat wurden mit etwas 2-n. Schwefelsäure übergossen und konz. Schwefelsäure zugetropft, bis Farbumschlag und Lösung eintrat. Nach Wasser-Zusatz und Anreiben wurde eine krystallisierte Ausscheidung erhalten, die nach Umkrystallisieren aus verd. Methanol sich als ω -Chlor-*o*-nitro-acetophenon erwies, Schmp. und Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat 66—67°, intensiver Hautreiz.

Acetylderivat des *o*-Nitrophenyl-äthylenchlorhydrins: Das 2—3-fache der berechneten Menge Acetylchlorid werden vorsichtig in überschüssiges trocknes Pyridin eingetropf, eine Pyridin-Lösung von *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd zugegeben und zuerst im Wasserbade, dann wenige Sekunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird mit reichlich Wasser versetzt, mehrfach ausgeäthert, die Äther-Schicht 4—5-mal mit verd. Salzsäure gewaschen und getrocknet. Der Verdampfungsrückstand wird einige Zeit im Vakuum auf 100° erwärmt. Nach längerem Stehen im Exsiccator und Anreiben mit Methanol, am besten unter Animpfen, krystallisiert das Rohprodukt; schneller, aber mit Verlusten infolge beginnender Zersetzung, führt Vakuum-Destillation zum Ziel: Sdp.₁₅ 186—188°, Sdp.₁₈ 192—194°. Aus wenig Methanol farblose, glänzende Kryställchen, Schmp. 69—70°. Kalte konz. Schwefelsäure verändert nicht. Nach 10 Min. langem Kochen mit 2-n. Natronlauge beim Abkühlen Krystallisation von *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd.

0.1466 g Sbst.: 0.2645 g CO₂, 0.0542 g H₂O, 0.0214 g Cl. — 0.2070 g Sbst.: 11.0 ccm N (22°, 727 mm, korr.).

$C_{10}H_{10}O_4NCl$. Ber. C 49.3, H 4.1, N 5.8, Cl 14.6.
Gef. „ 49.2, „ 4.1, „ 5.9, „ 14.6.

Benzoylderivat des *o*-Nitrophenyl-äthylenchlorhydrins: Eine Lösung gleicher Mengen *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd und Benzoylchlorid in trockenem Pyridin wird etwa 10 Min. zum Sieden erhitzt und dann wie oben bei der Acetylverbindung verfahren. Derbe Krystalle aus Methanol, Schmp. 87—88°. Etwas schwerer löslich als die Acetylverbindung, Verhalten ebenso. Durch kurzes Kochen mit alkoholischer Lauge wurde *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd erhalten.

0.1638 g Sbst.: 0.3541 g CO₂, 0.0616 g H₂O, 0.0191 g Cl.

$C_{13}H_{12}O_4NCl$. Ber. C 58.9, H 4.0, Cl 11.6. Gef. C 59.0, H 4.2, Cl 11.6.

o-Aminophenyl-äthylenchlorhydrin (IX).

5 g des Nitro-chlorhydrins werden mit 25 g kryst. Stannochlorid vermischt und mit 25 ccm konz. Salzsäure übergossen; Erwärmung beim Umschütteln, die durch Kühlung gemäßigt wird. Wenn alle Nitroverbindung gelöst ist, wird kurz aufgekocht, nach Erkalten mit Wasser verdünnt, durch 2-maliges Ausäthern von Nebenprodukten befreit, dann unter Durchschütteln

mit Äther mit 2-*n*. Natriumcarbonat-Lösung übersättigt, die wäßrige Suspension noch 5-mal ausgeäthert, die Äther-Lösungen mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum bei Zimmer-Temperatur verdampft. Der erstarrte Rückstand wird auf Ton abgepreßt und in wenig siedendem Benzol aufgenommen; ungelöst bleiben wechselnde Mengen eines salzartigen Stoffes (s. unt.). Das Amino-chlorhydrin (IX) krystallisiert aus Benzol in farblosen, glänzenden Lanzetten vom Schmp. 86–87°. Ausbeute 2–3 g.

0.1327 g Sbst.: 0.2732 g CO₂, 0.0725 g H₂O, 0.0275 g Cl.

C₈H₁₀ONCl. Ber. C 55.9, H 5.9, Cl 20.7. Gef. C 56.1, H 6.1, Cl 20.7.

Bei längerem Erhitzen für sich oder in Ligroin oder Benzol tritt unter Chlorwasserstoff-Abspaltung Verharzung ein, offenbar unter Bildung polymerer Indole; z. T. erhält man, besonders in Benzol, den oben erwähnten, salzartigen, feinkristallinen Stoff, der bei 130–140° unter Dunkelfärbung schmilzt und anscheinend das Diindol-Hydrochlorid von Keller⁸⁾ ist, welches sich aus benzolischer Indol-Lösung mit Chlorwasserstoff bildet.

Das Amino-chlorhydrin wurde in verd. Schwefelsäure gelöst, mit Natronlauge unter Kühlung alkalisch gemacht und die anfangs ölige, dann zusammengeballte Ausscheidung auf Ton getrocknet. Das Produkt war halogen-frei, Schmp. 95–100° unt. Zers., sehr löslich in Alkohol, langsam in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser; in verd. Säure langsam löslich, mit Sodalösung wieder ausfällbar. Vermutlich liegt ein Polymerisationsprodukt des *o*-Aminophenyl-äthylenoxyds vor. Erhitzen unter 17 mm Druck gab bei 80° Aufschäumen (Wasser-Abspaltung?), bei 190–240° ein geringes, krystallisiertes Sublimat vom Schmp. 180–185° unt. Zers., wahrscheinlich ein Polyindol. Sublimat und Rückstand zeigten Indol-Geruch.

0.4 g des Amino-chlorhydrins wurden in verd. Säure gelöst, mit 2-*n*. Lauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurden durch Ausäthern usw. 0.03 g reines Indol, Schmp. 52°, erhalten. Kolbenrückstand wahrscheinlich Polyindole.

[*o*-Nitroso-benzoyl]-carbinol (II).

In Mitteilung I, S. 452–454, ohne Konstitutions-Angabe als „Nitrosoverbindung“ beschrieben.

Verhalten gegen Lauge (vergl. a. a. O., S. 454): 1 g [*o*-Nitroso-benzoyl]-carbinol wurde in 40 ccm 2-*n*. Natronlauge von 0° eingetragen; unter spontaner Erwärmung auf 15–20° bildete sich innerhalb einiger Minuten eine klare, rötlichgelbe Lösung. Diese wurde sofort in eisgekühlte, halbkonzentrierte Salzsäure eingegossen, wobei ca. 0.5 g eines gelblichen, flockigen Niederschlages erhalten wurden. Häufiges Krystallisieren aus Methanol gab farblose, glänzende Blättchen, die sich bei 190° grün färben, bei 216° schmelzen; die Schmelze erstarrt bei höherer Temperatur wieder, um bei 258° dunkelgrün zu schmelzen. Die Rein-Isolierung dieses Stoffes war stets verlustreich; der Roh-Niederschlag ist jedenfalls ein Gemisch, und auch von den Präparaten der genannten Eigenschaften wurden keine übereinstimmenden Analysen erhalten.

Das salzsaure Filtrat wurde mehrfach ausgeäthert; der Auszug gab nach Trocknen einen roten, zähen Rückstand, aus dem bei einem Teil dieser Versuche durch Krystallisieren aus Eisessig rote, derbe Krystalle von *N*-Oxyisatin⁹⁾ erhalten wurden, Schmp. und Misch-Schmp. 201° unt. Zers., intensiv violette Lösungsfarbe in Soda-Lösung.

⁸⁾ B. 46, 732 [1913].

⁹⁾ Mitteilung II, S. 1367.

Während das einfache Benzoyl-carbinol mit Lauge z. T. Benzaldehyd abspaltet, wurde hier weder *o*-Nitroso-benzaldehyd, noch das isomere Benzisoxazon erhalten. Andererseits hätte die Annahme nahegelegen, daß durch einfache innermolekulare Verbrennung unter Wasser-Abspaltung Isatin entstehen sollte; dieses wurde aber bei keinem dieser Versuche gefunden, statt dessen *N*-Oxy-isatin, welches eine höhere Oxydationsstufe darstellt. Die Reaktion muß also zwischenmolekular und anscheinend verwickelt verlaufen. Auf nähere Aufklärung wurde verzichtet.

ω -Acetoxy-*o*-nitroso-acetophenon (VII).

Aus *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyd mit 3 Mol. Essigsäure-anhydrid, in dem etwas wasser-freies Ferrichlorid gelöst ist, unter Eiskühlung; die bräunlich-grüne Lösung scheidet nach 15 Min. langem Stehen bei 0° auf Ankratzen das Reaktionsprodukt krystallisiert aus, vollständiger auf Zusatz des gleichen Volumens Äther. Nach Waschen mit Äther wird aus wenig Aceton umkrystallisiert. Farblose, glänzende Kryställchen. Der Stoff ist erheblich beständiger als das nicht-acetylierte [*o*-Nitroso-benzoyl]-carbinol: er schmilzt bei 104° im ersten Augenblick zu grüner Schmelze, die erst dann bräunlich wird; bei Kochen mit Wasser grüne Tropfen, die in der Kälte wieder erstarren. Ziemlich löslich in Benzol, wenig in Äther und kaltem Aceton. Kochen mit Salzsäure erzeugt eine braune Harzmasse, aus der kein Methylen-bis-benzisoxazon zu isolieren war.

0.1572 g Sbst.: 9.8 ccm N (23°, 738 mm, korr.). — C₁₀H₉O₄N. Ber. N 6.8. Gef. N 7.0.

[*o*-Amino-benzoyl]-carbinol (V).

5 g [*o*-Nitroso-benzoyl]-carbinol werden mit einer mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung von 3 g Hydrazin-Hydrat in 100 ccm Wasser allmählich unter beständigem Schütteln erwärmt, bis alles unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung gelöst ist. Die nahezu siedende Flüssigkeit wird von geringen, harzig-ölgigen Verunreinigungen abfiltriert, worauf nach Erkalten das Amin sich in hellgelben, derben Nadeln ausscheidet. Ausbeute 2.5–3 g. Umkrystallisieren aus luft-frei gekochtem, mit Kohlendioxyd gesättigtem Wasser. Schmp. 98°. In der Kälte fast geruchlos; beim Erwärmen, namentlich in Lösung, süßlicher Geruch, der aber von Spuren abgespaltenen *o*-Amino-benzaldehyds herrühren kann.

0.2152 g [*o*-Nitroso-benzoyl]-carbinol gaben mit N₂H₄ in CO₂-Atmosphäre 31.7 ccm N (22°, 735 mm, korr.). Dies entspricht 16.5% vom Gewicht der Nitroverbindung an freigemachtem Stickstoff; berechnet 17.0%¹⁰⁾.

0.1538 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.0825 g H₂O. — 0.1565 g Sbst.: 13.4 ccm N (19°, 732 mm, korr.).

C₈H₉O₂N. Ber. C 63.5, H 6.0, N 9.3. Gef. C 63.3, H 6.0, N 9.6.

¹⁰⁾ Auch Nitroso-benzol gab innerhalb der gleichen Grenze die berechnete Menge Stickstoff; wegen der großen Flüchtigkeit des Nitroso-benzols mußte aber noch ein zweiter Kolben mit Hydrazin-Lösung hintergeschaltet werden. Das entstandene Anilin wurde als Benzanilid isoliert und identifiziert. — Dagegen gab *o*-Nitroso-benzylalkohol im wesentlichen Azoxy-benzylalkohol; mit *p*-Nitroso-dimethylanilin trat Verharzung ein.

Die genannte Reaktion mit Hydrazin kann daher zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe zwar in manchen Fällen brauchbar sein, aber als zuverlässig nur gelten, wenn gleichzeitig ihr Verlauf durch Feststellung der Reduktionsprodukte kontrolliert wird. Letzteres dürfte aber auch von der bekannten Reaktion mit Phenylhydrazin gelten, die außerdem wegen des entstehenden Benzol-Dampfes umständliche Korrekturen erfordert.

Wird [*o*-Amino-benzoyl]-carbinol mit 2-*n*. Natronlauge erwärmt, so geht es zunächst mit gelber Farbe in Lösung; bei etwas höherer Temperatur wird die Farbe plötzlich schwach grünstichig; diese Lösung scheidet in der Kälte kein [Amino-benzoyl]-carbinol mehr aus, gibt dagegen an der Luft sofort die charakteristische „Indigoblume“, bei einigem Durchschütteln an der Luft reichlichen Niederschlag von Indigo.

Zur Identifizierung des Indoxyls wurde die Umsetzung mit luft-freier Lauge im Stickstoffstrom ausgeführt und dann durch Behandeln mit Essigsäure-anhydrid unter Kühlung in Stickstoff-Atmosphäre *O*-Acetyl-indoxyl erhalten, wie es von Vorländer und Drescher¹¹⁾ für die Darstellung dieses Stoffes aus alkalischen Indoxyl-Lösungen beschrieben worden ist. Das wie oben und das aus Vergleichs-Lösung erhaltene Präparat waren identisch: Schmp. und Misch-Schmp. 127—128°.

[*o*-Amino-benzoyl]-carbinol reduziert Fehlingsche Lösung sofort. Bei Erhitzen über den Schmelzpunkt Rotviolett-Färbung. Konz. Salzsäure bildet in der Kälte farblose Nadeln des Hydrochlorids, in der Hitze bräunlich-grüne Lösung. Konz. Salpetersäure oder Ferrichlorid erzeugen einen dunkelblauen Farbstoff.

Wird [*o*-Amino-benzoyl]-carbinol in salzsaurer Lösung diazotiert und die Diazoniumlösung in alkalische β -Naphthol-Lösung gegossen, so tritt Ausscheidung einer roten Farbstoffes ein; dieser verschwindet jedoch bald wieder, und seine Bildung ist nur eine Nebenreaktion, indem die Diazolösung schon von Lauge als solcher unter Stickstoffs-Entwicklung umgesetzt wird. Die Erwartung, daß diese auffällige Stickstoff-Abspaltung unter Bildung von Cumaranon verlaufe, konnte nicht bestätigt werden. Die durch Eingießen der Diazolösung in Lauge erhaltene und zunächst alkalisch ausgeätherte Lösung gab nach Ansäuern an Äther einen Stoff ab; der nach Abpressen auf Ton und Krystallisieren aus Ligroin in etwa 10% Ausbeute in hellgelben, feinen Nadeln erhalten wurde und bei 117—118° schmilzt, während Cumaranon bei 102° schmilzt, ein Gemisch beider bei 70°. Der genannte Stoff ist laugen-löslich und mit Säure wieder ausfällbar.

[*o*-Acetamino-benzoyl]-carbinol: Aus [*o*-Amino-benzoyl]-carbinol durch kurzes Aufkochen mit wenig Essigsäure-anhydrid, Ausscheidung durch Abkühlen und Zusatz von etwas Äther. Aus Wasser farblose, seidige Nadeln vom Schmp. 141°. In 2-*n*. Lauge leicht löslich, nach kurzem Erhitzen damit Bildung von Indoxyl (Indigoblume).

0.1054 g Sbst.: 0.2399 g CO₂ (H₂O ging verloren). — 0.1310 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 728 mm, korr.).

C₁₀H₁₁O₃N. Ber. C 62.1, N 7.3. Gef. C 62.0, N 7.5.

Diacetyl-[*o*-amino-benzoyl]-carbinol: Aus [*o*-Amino-benzoyl]-carbinol mit ca. 3 Mol. Acetylchlorid in Pyridin unter kurzem Aufkochen. Derbe Krystalle aus wenig Methanol; wenig löslich in Wasser. In wenig Natronlauge bei Erwärmen leicht löslich; in dieser Lösung bildet sich kein Indoxyl (Chinolin-Ringschluß?).

0.1652 g Sbst.: 8.9 ccm N (15°, 743 mm, korr.). — C₁₂H₁₃O₄N. Ber. N 6.0. Gef. N 6.2.

Dibenzoyl-[*o*-amino-benzoyl]-carbinol: Aus [*o*-Amino-benzoyl]-carbinol mit der gleichen Menge Benzoylchlorid in Pyridin; kurze Zeit kochen. Nadelchen aus Essigester, Schmp. 167—168°.

0.1371 g Sbst.: 0.3682 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1885 g Sbst.: 7.0 ccm N (17°, 741 mm, korr.).

C₂₂H₁₇O₄N. Ber. C 73.5, H 4.8, N 3.9. Gef. C 73.3, H 4.8, N 4.3.

¹¹⁾ Drescher, Dissertat., Halle 1902.

Phenyl-hydraxon des [*o*-Amino-benzoyl]-carbinols: Ein Gemisch von [*o*-Amino-benzoyl]-carbinol und einem geringen Überschuß von Phenyl-hydrazin wurde in dem 2—3-fachen Raumteil Eisessig gelöst und gelinde erwärmt. Die in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadelchen, die sich am Lichte rötlich färben. Schmp. 198°.

0.1597 g Sbst.: 24.0 ccm N (17°, 742 mm). — $C_{14}H_{15}ON_3$. Ber. N 17.4. Gef. N 17.3.

Nebenprodukte der Reaktion zwischen *o*-Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan.

Die methylalkoholischen Mutterlaugen des *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyds wurden nach Eindampfen mit Wasserdampf destilliert, das wäßrige Destillat vom ausgeschiedenen Nitrophenyl-äthylenoxyd abfiltriert und ausgeäthert. Diese Äther-Auszüge, von zahlreichen Darstellungen herrührend, hinterließen ein Öl, das in drei Fraktionen getrennt wurde: 1) Sdp.₁₃ 143—148°; 2) Sdp.₁₃ 148—158°; 3) Rückstand. 1), etwa die Hälfte, erstarrte fast völlig und bestand im wesentlichen aus Nitrophenyl-äthylenoxyd, verunreinigt durch etwas *o*-Nitro-benzaldehyd: Mit alkoholischer Semicarbazid-Lösung, ja schon mit wäßriger Lösung von Semicarbazid-Hydrochlorid wurde das gelbe, bei 256° unt. Zers. schmelzende Semicarbazon des *o*-Nitro-benzaldehyds¹²⁾ ausgeschieden. 2) und 3) gaben in Alkohol mit verd. Lauge intensive Violettfärbung, mit alkoholischer Semicarbazid-Lösung nach kurzem Aufkochen und 2-stdg. Stehen eine Semicarbazon-Ausscheidung (A), das Filtrat davon nach 2 Tagen weitere Semicarbazon-Ausscheidung (B). A bildete aus Alkohol farblose Blättchen, Schmp. 202—210° unt. Zers., ziemlich reines Semicarbazon des *o*-Nitrophenyl-acetons (siehe unten). B: Aus Alkohol Blättchen vom Schmp. 210° ohne Zers., identifiziert durch Misch-Schmp. mit dem Semicarbazon des *o*-Nitro-acetophenons, das aus dem reinen Keton hergestellt war. Außerdem gab Fraktion 2) in Alkohol mit Benzaldehyd und Lauge eine braune Krystall-Ausscheidung, die nach Reinigung sich als ω -Benzal-*o*-nitro-acetophenon erwies, Schmp. und Misch-Schmp. 128°.

Vorteilhafter war die direkte Aufarbeitung der methylalkoholischen Mutterlaugen des *o*-Nitrophenyl-äthylenoxyds. Diese wurden stark eingengt, durch längeres Stehen bei —15° der größte Teil des noch vorhandenen Äthylenoxyds zur Krystallisation gebracht, das Filtrat davon mit überschüssiger alkohol. Semicarbazid-Lösung kurz aufgeköcht und 2 Stdn. stehen gelassen. Die gelbe Ausscheidung (Filtrat s. unt.), bestehend im wesentlichen aus den Semicarbazonen von *o*-Nitro-benzaldehyd und *o*-Nitrophenyl-aceton neben wenig von dem des *o*-Nitro-acetophenons, wurde mit Alkohol ausgeköcht, wobei das Nitro-benzaldehyd-Semicarbazon größtenteils ungelöst blieb; aus dem Alkohol krystallisierte das Semicarbazon des *o*-Nitrophenyl-acetons mit noch etwas von dem des Nitro-benzaldehyds und Nitro-acetophenons. Dies Gemisch wurde mit konz. Salzsäure gekocht: Das Nitro-benzaldehyd-Semicarbazon wird hierdurch nicht gespalten bzw. beim Verdünnen mit Wasser alsbald wieder gebildet, während die beiden Ketone dabei frei als Öl auftreten. Dieses wurde durch Ausäthern usw. isoliert und durch erneute Umsetzung mit Semicarbazid das schneller entstehende Nitrophenyl-aceton-Semicarbazon rein gewonnen. Schmp. 213—214° unter Zersetzung.

0.1316 g Sbst.: 27.2 ccm N (17°, 736 mm, korr.). — $C_{10}H_{12}O_3N_4$. Ber. N 23.7. Gef. N 23.6.

Aus diesem reinen Semicarbazon wurde durch Spaltung mit starker Salzsäure, Wasser-Zusatz, Ausäthern usw. das reine *o*-Nitrophenyl-aceton gewonnen: Aus Petroläther (Sdp. 30—40°) in Kältemischung

¹²⁾ Thiele und Stange, A. 283, 25 [1894].

farblose Nadelchen, Schmp. 26–27°, durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert mit den wie unten synthetisch gewonnenen Präparaten; die alkohol. Lösung gab mit verd. Lauge intensivste Violett-Färbung.

Das Filtrat von der ersten Semicarbazon-Ausscheidung gab bei 2-tägigem Stehen weitere reichliche Ausscheidung, hauptsächlich das langsamer entstehende Nitro-acetophenon-Semicarbazon. Durch Spaltung mit Salzsäure und erneuten Umsatz mit Semicarbazid, wobei die während der ersten 5 Stdn. gebildeten Krystallisationen verworfen wurden, wurde reines *o*-Nitro-acetophenon-Semicarbazon, Schmp. 210° ohne Zers., gewonnen, aus diesem reines *o*-Nitro-acetophenon, das in Alkohol mit verd. Lauge nur schwache Gelbfärbung gab.

Synthesen des *o*-Nitrophenyl-acetons.

1). *o*-Nitrophenyl-acetaldehyd, dargestellt nach Weerman⁷⁾, Schmp. 22–23°, gibt in Alkohol mit verd. Lauge intensiv bordeauxrote Farbreaktion, mit Semicarbazid-Lösung sofortige Ausscheidung eines Semicarbazons vom Schmp. 210–211° unter Braunfärbung. Der Aldehyd reagierte mit ätherischer Diazo-methan-Lösung unter sofortiger, ziemlich lebhafter Stickstoff-Entwicklung; nach 3 Stdn. Stehen und Verdampfen des Äthers wurde ein Öl-Rückstand erhalten, der aus Petroläther (Sdp. 30–40°) bei –15° farblose Nadelchen von *o*-Nitrophenyl-aceton gab: Schmp. 26–27°, Misch-Schmp. mit dem wie oben und unten erhaltenen Präparaten 26–27°, mit dem Aldehyd unter 10°; in Alkohol mit verd. Lauge intensiv violette Farbe; Semicarbazon: Schmp. 213–214° unt. Zers.

2). α -[*o*-Nitrophenyl-acetyl]-acetessigester: 15 g Acetessigester in 150 ccm absol. Äther wurden mit 3 g Natriumdraht zu der Natriumverbindung umgesetzt und 24 g *o*-Nitrophenyl-acetylchlorid¹³⁾ in 150 ccm Äther allmählich zugefügt, wobei lebhaftere Umsetzung eintrat. Nach 1-stdg. Erwärmen wurde das Reaktionsgemisch mit dem gleichen Raumteil konz. Soda-Lösung behandelt, durch 3-maliges Ausschütteln mit Äther von soda-unlöslichen Nebenprodukten befreit, die Enolat-Lösung in überschüssige verd. Schwefelsäure einlaufen gelassen und das ausgeschiedene Kondensationsprodukt, das meist schnell erstarrt, mit Äther aufgenommen. Der Äther-Rückstand krystallisierte auf Anreiben mit Methanol; nach Abpressen auf Ton aus Alkohol derbe, farblose Krystalle, Schmp. 76–77°; Ausbeute 13 g.

In 2-n. Lauge, langsam auch in Soda-Lösung, mit gelber Farbe löslich, ebenso auch in verdünnter alkohol. Lauge; in 20-proz. alkohol. Lauge dunkelblaue Farbe, die bald in braun umschlägt. In Pyridin-Lösung¹⁴⁾ auf Zusatz eines Tropfens starker alkohol. Lauge intensive Blaufärbung, die erst später einer braunen weicht. Konz. Schwefelsäure zersetzt unter Braunfärbung.

0.2114 g Sbst.: 9.3 ccm N (17°, 754 mm, korr.). — C₁₄H₁₆O₆N. Ber. N 4.8. Gef. N 5.1.

¹³⁾ Darstellung nach Pschorr und Hoppe, B. 43, 2547 [1910], aber unter Verwendung von etwas mehr Phosphorpentachlorid und Befreien von Phosphorchloriden durch trocknen Luftstrom bei 17 mm und 30°. Das Säurechlorid ist flüssig; das nach Pschorr „allmählich Erstarrende“ erwies sich als nicht umgesetzte Säure.

¹⁴⁾ Nach unseren Erfahrungen treten die Farben, welche *o*-Nitrophenyl-methylen-Verbindungen mit Alkali geben, in Pyridin viel stärker auf als in Alkohol. Dies gilt z. B. auch vom *o*-Nitrophenyl-essigester und *o*-Nitro-benzylcyanid.

o-Nitrophenyl-aceton (X): 12 g α -[*o*-Nitrophenyl-acetyl]-acetessigester wurden mit 350 ccm 2-*n*. Schwefelsäure 8 Stdn. am Rückfluß gekocht, nach Abkühlen das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und die Äther-Lösung so oft (bis zu 15-mal) mit starker Soda-Lösung ausgezogen, bis beim Ansäuern des Auszuges keine Ausscheidung mehr erfolgte; weitere Verarbeitung dieser Soda-Auszüge siehe unten. Der Rückstand der getrockneten Äther-Lösung krystallisierte aus Petroläther bei -15° in feinen, farblosen Nadelchen, Schmp. und Misch-Schmp. mit den wie oben gewonnenen Präparaten $26-27^{\circ}$, Färbreaktion wie oben, Ausbeute 3.5 g. 0.2398 g Sbst.: 15.9 ccm N (12° , 749 mm, korr.). — $C_9H_9O_3N$. Ber. N 7.8. Gef. N 7.8.

Auch aus dem so gewonnenen Präparat wurde das gleiche Semicarbazon wie oben erhalten.

[*o*-Nitrophenyl-acetyl]-aceton: Von diesem fielen 3 g beim Ansäuern der oben erwähnten Soda-Auszüge schnell krystallisierend aus. Aus Ligroin oder Alkohol farblose Blättchen, Schmp. $62-63^{\circ}$, sehr leicht löslich in Eisessig und Aceton. Der Stoff wird durch Kochen mit 2-*n*. Schwefelsäure nicht weiter verseift; die obige Bildung des Nitrophenyl-acetons muß also dadurch zustandekommen, daß zuerst Acetyl abgespalten wird. In verd. Lauge mit gelber Farbe löslich. Mit starker alkohol. Kalilauge Ausscheidung des gelben Kalium-enolates. In Pyridin-Lösung mit starker alkohol. Lauge dunkelgrün-blaue Farbe.

0.1100 g Sbst.: 0.2401 g CO_2 , 0.0501 g H_2O . — 0.2559 g Sbst.: 14.6 ccm N (17° , 748 mm, korr.).

$C_{11}H_{11}O_4N$. Ber. C 59.7, H 4.6, N 6.3. Gef. C 59.5, H 5.1, N 6.6.

Die Konstitution des Stoffes als 1.3-Diketon wurde dadurch festgelegt, daß er mit Hydrazin unter Bildung eines Pyrazols reagiert:

Methyl-3-[*o*-nitro-phenyl]-5-pyrazol: [*o*-Nitrophenyl-acetyl]-aceton wurde mit einer verd. wäßrigen Lösung von Hydrazin-Hydrat schwach erwärmt. Unter geringer Gelbfärbung ging allmählich alles in Lösung, dann trübte die Flüssigkeit sich plötzlich. Nach Abkühlen und Anreiben reichlicher, farbloser Niederschlag; aus Wasser oder wenig Benzol fast farblose Nadeln, Schmp. $120-121^{\circ}$; sehr löslich in Alkohol, wenig in Äther; löslich in 2-*n*. Salzsäure, mit Ammoniak wieder ausfällbar.

0.1366 g Sbst.: 23.1 ccm N (18° , 748 mm, korr.). — $C_{11}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 19.4. Gef. N 19.5.

171. F. Arndt und B. Eistert: Synthesen mit Diazo-methan, IV.: Über die Reaktion zwischen Aldehyden und Diazo-methan.

(Eingegangen am 11. April 1928.)

Nach Schlotterbeck¹⁾ geben Aldehyde mit Diazo-methan die entsprechenden Methylketone. Von der Allgemeingültigkeit dieser Reaktion war Schlotterbeck so überzeugt, daß er z. B. die Konstitution des aus Chloral erhaltenen Produktes als 1.1.1-Trichlor-aceton (I) lediglich durch diese Synthese als bewiesen ansah. Nachdem aber unsere nähere Untersuchung des aus *o*-Nitro-benzaldehyd entstehenden „Nitraldins“ gezeigt hatte,

¹⁾ F. Schlotterbeck, B. 40, 479 [1907], 42, 2559 [1909]; vergl. auch H. Biltz und Paetzold, A. 433, 86 [1923].