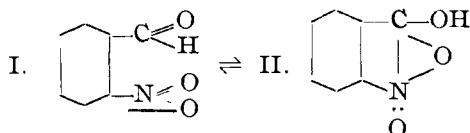


173. F. Arndt:

Zur Frage der Tautomerie des *o*-Nitro-benzaldehyds.

(Eingegangen am 11. April 1928.)

Nach einer von I. Tanasescu in mehreren Abhandlungen vertretenen Hypothese soll *o*-Nitro-benzaldehyd in einem Tautomerie-Gleichgewicht auftreten können, welches in der letzten diesbezüglichen Abhandlung Tanasescus¹⁾ durch die Formeln I \rightleftharpoons II ausgedrückt wird:



Hierdurch sollen u. a. folgende Eigenschaften des *o*-Nitro-benzaldehyds erklärt werden: 1. Das Vorhandensein eines „beweglichen Wasserstoff-Atoms“ im Sinne der Methode von Zerewitinoff; 2. die photochemische Umlagerung zu *o*-Nitroso-benzoessäure, die hiernach als einfacher Bindungswechsel von II erscheint; 3. die Laugen-Löslichkeit, die auf Salz-Bildung der aciden Form II beruhen soll; 4. die leichte Reduzierbarkeit zu Anthranil, dessen Ringsystem in II bereits vorhanden wäre, sowie andere Übergänge in die Benzisoxazol-Reihe.

Diese Hypothese ist auf den ersten Blick bestechend und insofern von allgemeinerem Interesse, als sie einen Versuch darstellt, die Beziehungen zwischen Nitrogruppe und *o*-ständiger Seitenkette, welche die ganze Chemie der *o*-Nitro-Verbindungen beherrschen (siehe die Mitteilung III auf S. 1107 ff.), formelmäßig zum Ausdruck zu bringen. Einer näheren Prüfung hält die Hypothese aber nicht stand.

Zunächst sind schon die obigen Argumente zu ihren Gunsten sämtlich nicht stichhaltig: 1. Auch *o*-Nitro-triphenylmethan, für das eine tautomere Formulierung nach Art von II nicht möglich ist, zeigt, wie von Tanasescu selbst gefunden, ein „bewegliches Wasserstoff-Atom“. Außerdem hat inzwischen schon Gilman²⁾ mit Recht eingewandt, daß bei Stoffen, die oxydierend wirken können, die Methode von Zerewitinoff nicht zuverlässig ist; 2. auch die photochemische Umwandlung erleidet, nach Tanasescus eigenen Versuchen, das *o*-Nitro-triphenylmethan in ganz analoger Weise, nämlich zu *o*-Nitroso-triphenylcarbinol; 3. Laugen-Löslichkeit zeigt, wenn auch in geringerem Grade, auch *p*-Nitro-benzaldehyd. Bei beiden Aldehyden läßt sie sich, in Übereinstimmung mit anderen Tatsachen, durch Hydrat-Bildung erklären (siehe die Mitteilung IV auf S. 1118 ff.); 4. *o*-Nitroacetophenon, welches nicht nach II tautomer fungieren kann, wird völlig analog und mit gleicher Leichtigkeit zu *C*-Methyl-anthranil reduziert.

Außerdem bestehen folgende Einwände: Formel II würde ein *N*-Oxo-*C*-oxy-anthranil darstellen, und dieses wäre, nach den Ausführungen von Bamberger³⁾, wieder tautomer mit einem *N*-Oxy-benzisoxazol.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 1497 [1927]; vergl. auch Arndt und Partale, B. **60**, 450 [1927].

²⁾ Gilman und Fothergill, Amer. chem. Journ. **49**, 2815 [1927]; C. **1928**, I 332.

³⁾ Bamberger und Pyman, B. **42**, 2304 [1909].

Da aber schon Benzisoxazolon recht ausgeprägt sauer ist, so würde II eine starke (und nicht, wie Tanasescu meint, eine schwache) Säure darstellen — ebenso wie *N*-Oxy-isatin erheblich saurer ist als Isatin. Die Laugen-Löslichkeit müßte also viel größer sein als sie ist. Ferner wäre, nach allen Erfahrungen über die Einwirkung von Diazo-methan auf tautomere Stoffe, bei der Reaktion des *o*-Nitro-benzaldehyds mit Diazo-methan die Bildung des Methyläthers von II zu erwarten, während die wirklich erhaltenen Produkte alle nur aus I entstanden sein können.

Man wird also nach wie vor darauf verzichten müssen, die direkten Kraftfeld-Beziehungen zwischen Nitrogruppe und *o*-ständiger Seitenkette mit den hergebrachten strukturellen Symbolen zum Ausdruck zu bringen⁴⁾. Selbst für das „Nitraldin“, bei dem diese Beziehungen am drastischsten hervortreten, hat sich schließlich eine im strukturellen Sinne intakte Nitrogruppe ergeben.

174. O. Wintersteiner und H. Lieb: Über Diphenylamin- und Triphenylamin-arsinsäuren (II. Mitteilung).

[Aus d. Medizin.-chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 5. April 1928.)

Bei der direkten Arsenierung von Diphenylamin nach Béchamps ließen sich, wie wir in der I. Mitteilung¹⁾ berichteten, nur verhältnismäßig kleine Ausbeuten an Diphenylamin-*p*-arsinsäure erzielen. Da die Ergebnisse dieser Reaktion bei den Nitro- und Amino-diphenylaminen noch unerfreulicher waren, wie wir später zeigen werden, versuchten wir die Kondensationsreaktion von Ullmann²⁾ als aussichtsreichste Möglichkeit zur Darstellung dieser Gruppe von Verbindungen. Es war zu erwarten, daß sich Arsanilsäure, ebenso wie andere primäre Amine, mit Brom-benzol und seinen Derivaten bei Gegenwart von Kupferpulver und Kaliumcarbonat in Nitro-benzol oder Amylalkohol als Lösungsmittel zu Diphenylamin-arsinsäuren würde kondensieren lassen. Dieser Weg mußte auch wegen der genau bekannten Stellung von Substituenten in solchen Verbindungen von größtem Vorteil sein.

Für die ersten Versuche wählten wir die am leichtesten zugängliche *p*-Arsanilsäure, die mit Brom-benzol zur Diphenylamin-*p*-arsinsäure nach Ullmann kondensiert werden sollte. Diese Reaktion ließ sich nach unseren bisherigen Versuchen nicht verwirklichen. Die *p*-Arsanilsäure löst sich einerseits in Nitro-benzol sehr wenig, andererseits zersetzt sie sich im siedenden Lösungsmittel allmählich. Aber auch mit Amylalkohol, worin sich die Säure in der Wärme löst, war die Reaktion nicht durchführbar. Dieses Verhalten steht in völligem Einklang mit Beobachtungen, die I. Goldberg bei der *p*-Amino-benzoesäure gemacht hat³⁾. Auch diese Verbindung ließ sich mit Brom-benzol nach Ullmann nicht zur Phenylamino-benzoesäure kondensieren, während die *o*-Amino-benzoesäure unter analogen Bedingungen mit Leichtigkeit zu phenylieren war. „Es scheint also“, sagt Goldberg, „daß die saure Carboxyl- bzw. Carbonylgruppe in Gegenwart von Kupfer dem Amino-Wasserstoff eine gewisse Beweglichkeit verleiht, wenn die Aminogruppe in *o*-Stellung oder direkt mit der sauren Gruppe verbunden

⁴⁾ Ausgenommen sind die Fälle, bei welchen über den Benzolring hinweg die Bildung von Nitronsäuren in Frage kommt.

¹⁾ B. 61, 107 [1928].

²⁾ A. 355, 312 [1907].

³⁾ B. 40, 4541 [1907].