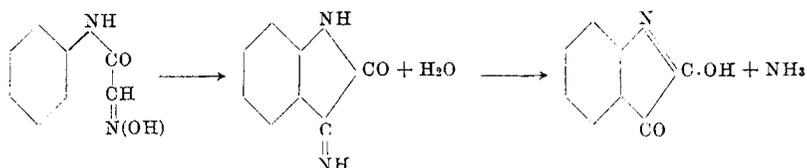
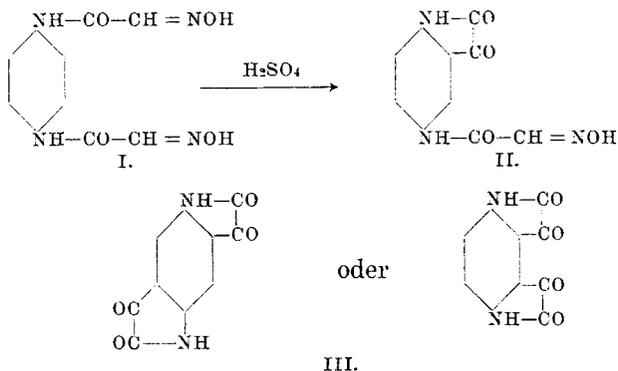


Einfluß haben. Karrer, Diechmann und Haebler⁷ erhielten Isonitrosoazetaminverbindungen ohne Zusatz eines aussalzenden Mittels.

Das Isonitrosoazetanilid geht durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Ringschluß in das β -Imin des Isatins und beim Verdünnen mit Wasser in das Isatin^{8, 4} selbst über.



W. Borsche⁹ hat an Stelle des Anilins *p*-Phenylendiamin angewandt und nach dem Verfahren von Sandmeyer Di-Isonitrosoazet-*p*-phenylendiamin (I) erhalten, während die Kondensation nur bis zur Bildung des 5-(Isonitrosoazet-amino)-Isatins (II) gedieh. Der doppelte Ringschluß zum Di-Isatin (III) gelang ihm nicht.

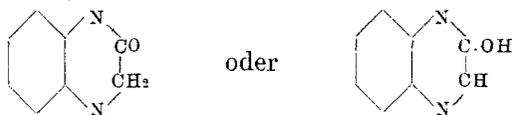


Nähere Angaben über die beiden erhaltenen Körper wurden nicht gemacht. Seither sind keine anderen Mitteilungen über Kondensationsversuche erschienen.

Im hiesigen Institute wurde die Einwirkung von Chloralhydrat und Hydroxylaminhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumsulfat auf die drei isomeren Phenylendiamine in Anlehnung an die Arbeitsvorschrift von Marvel und Hiers und die weitere Kondensation untersucht.

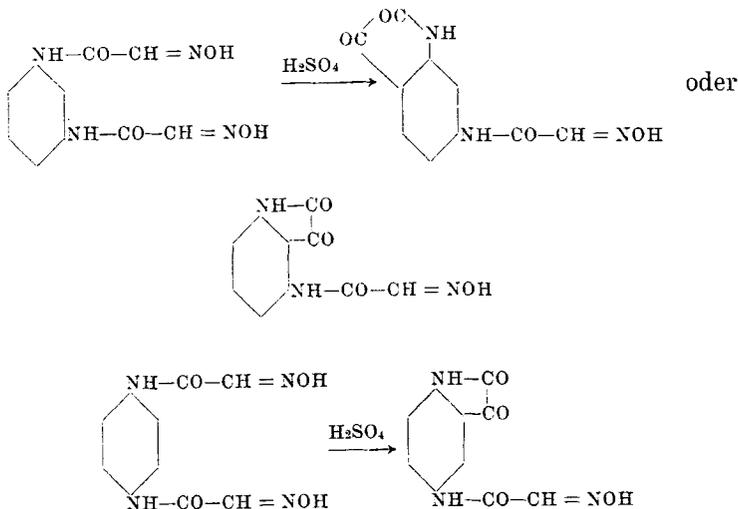
⁷ Helv. chim. Acta 7, 1924, S. 1031. Weiteres über Darstellung und Umwandlung der Isonitrosoazetanilide. ⁸ D. R. P. 320.647. Verfahren zur Darstellung von Isatin und dessen Substitutionsprodukten. Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 13, 1916—21, S. 449. ⁹ W. Borsche, Hildegard Weusmann und A. Fritzsche, Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen. V. Über Nitroisatine. Chem. Centr. 1924, II, S. 967. Ber. D. ch. G. 57, 1924, S. 1149.

Bei der Einwirkung auf *o*-Phenylendiamin erhielt ich in etwa 40–50%iger Ausbeute Oxy-Chinoxalin



Dieses wurde bereits von Hinsberg¹⁰ durch Erhitzen von 3-Oxy-Chinoxalin-2-karbonsäure auf 265° und von Perkin und Riley¹¹ aus Nitroso-oxy-dihydrochinoxalin, das sich bei 178° unter Entwicklung nitroser Dämpfe und Bildung von Oxy-chinoxalin zersetzt, in guter Ausbeute durch Kochen der Nitrosoverbindung in konzentrierter alkalischer Lösung erhalten. Motylewski¹² hat durch Erwärmen von wasserhaltigem Dihydro-oxy-chinoxalin auf 125° während einiger Stunden ein Oxydationsprodukt vom Schmelzpunkt 264° (u. Zers.) gewonnen, während er durch Oxydation von Dihydro-oxy-chinoxalin mit Kaliumpermanganat oder durch rasche Destillation oder bei längerem Kochen mit Tierkohle und Alkohol ein Oxydationsprodukt vom Schmelzpunkt 269° bekam.

In der *m*-Reihe wurde von uns das *m*-Di-Isonitrosoazetphenylendiamin mit 80% Ausbeute dargestellt, die Kondensation gelang nur bis zum Halbkondensat. In der *p*-Reihe wurde mit 67% Ausbeute das Isonitrosoazetderivat und das Halbkondensat erhalten, das, wie erwähnt, bereits Borsche darstellte.



¹⁰ Hinsberg, Über einige Chinoxalinabkömmlinge, Liebigs Ann. 292, 1896, S. 248. ¹¹ Journ. Chem. Soc. London 123, 1923, S. 2404. ¹² Motylewski, Dihydro-oxy-chinoxalin und seine Derivate, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 800.

Versuche.

Einwirkung auf *o*-Phenylendiamin.

In einem 3-l-Rundkolben wurden 325 g kristallisiertes Natriumsulfat in einer Lösung von 45 g (0.27 Mol) Chloralhydrat in 600 cm³ Wasser unter Erwärmen gelöst und hierauf eine Lösung von 18 g (0.1 Mol) *o*-Phenylendiaminhydrochlorid in 75 cm³ Wasser, die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert wurde, und 55 g (0.79 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid in 250 cm³ Wasser hinzugegeben und auf einem Drahtnetze in 35 Minuten zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden gehalten. Während des Erhitzens kommt ein heller Niederschlag heraus, der allmählich dunkelt und teilweise verharzt. Das Gemisch wird abgekühlt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und getrocknet.

Die Analyse des aus Alkohol umkristallisierten Produktes ergab folgende Werte:

3.963 mg Substanz gaben 9.556 mg CO₂, 1.519 mg H₂O
 5.286 mg „ „ 0.907 cm³ N (717 mm, 17°).

Ber. für Oxychinoxalin (C₈H₆N₂O): C 65.73, H 4.14, N 19.18%.
 Gef.: C 65.76, H 4.29, N 19.06%.

Die Substanz läßt sich, wie *Hinsberg* angibt, sublimieren (in vacuo von 9 mm bei 200°). Wie *Motylewski* beim Oxydationsprodukt des Dihydro-oxy-chinoxalins vom Schmelzpunkt 269° ausführt, ist sie in Kalilauge und Salzsäure löslich und kristallisiert aus Wasser (heiß löslich 1:300, kalt löslich 1:3000) in farblosen bis schwach gelblichen, langen, seidenglänzenden Nadeln. Zu diesen Angaben kann ich ergänzend mitteilen, daß das Oxychinoxalin auch aus Benzol, Nitrobenzol und Essigester umkristallisiert werden kann. In Anilin, Chloroform und Azeton ist es in der Kälte löslich. In Eisessig löst es sich mit gelber Farbe. In Kalilauge, Ammoniak oder Natriumkarbonatlösung gelöst, wird es durch Neutralisieren mit Salzsäure wieder ausgefällt und gibt durch weiteren Säurezusatz eine gelbe Lösung. Schmelzpunktbestimmungen mehrmals umkristallisierter Substanz ergaben Werte zwischen 269.5—271° (unkorr.). (*Hinsberg* und *Motylewski* fanden für Oxychinoxalin den Schmelzpunkt 265°.)

Abgeänderte Versuche, wie bei verschiedener Temperatur, Reaktionsdauer und verschiedenen molaren Gewichtsverhältnissen, ohne Hydroxylaminhydrochlorid, mit Zugabe von MgO oder CaCO₃ zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure und schließlich Zugabe von konzentrierter Salzsäure ergaben mit Ausnahme des folgenden eine schlechtere oder keine Ausbeute an Oxychinoxalin.

Es wurden angewandt:

15 g (0.09 Mol) Chloralhydrat in 200 cm³ Wasser, 110 g kristallisiertes Natriumsulfat,

7.2 g (0.04 Mol) *o*-Phenylendiaminhydrochlorid in 30 cm³ Wasser und 18 g (0.26 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid in 80 cm³ Wasser.

Das Natriumsulfat wurde in der Chloralhydratlösung bei 50° gelöst, dann die *o*-Phenylendiaminhydrochlorid- und Hydroxylaminhydrochloridlösung eingetragen, auf 65° erhitzt und 20—25 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Das wenige Harz wurde abgesaugt und das Filtrat mit Eis versetzt. Nach einiger Zeit begann sich an den Wandungen ein gelber Niederschlag auszuschleiden. Dieser wurde filtriert. Durch Neutralisieren des Filtrates mit Natriumcarbonatlösung fiel ein weiterer Niederschlag heraus. Die beiden Niederschläge wurden mehrmals umkristallisiert. Die Ausbeute an Oxychinoxalin betrug 40—50% der Theorie.

Einwirkung auf *m*-Phenylendiamin.

Bearbeitet von Werner Schulze.

Versuchsordnung wie beim *o*-Phenylendiamin.

Beim Zusammenschütten der Lösungen tritt eine Gelbfärbung auf, die erst kurz vor dem Siedepunkte in eine Braunfärbung übergeht. Ein schnelles Erwärmen ist zweckmäßig, da sonst wegen fortschreitender Verharzung die Ausbeute vermindert wird. Beim Erkalten setzt sich an den Wänden ein brauner, nicht kristalliner Körper ab. Nach mehrstündigem Stehen wird dieser abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Beim Zusammenbringen des Waschwassers mit dem Filtrate scheidet sich erneut ein Niederschlag ab, der ebenfalls filtriert, gewaschen und getrocknet wird und mit dem ursprünglichen Niederschlag identisch ist. Die Ausbeute betrug 80% der Theorie. Der Körper ist in Wasser, Alkohol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol beim Erwärmen mäßig und in Kalilauge in der Kälte völlig löslich.

Zwecks Reinigung wurden 6 g Substanz in 100 cm³ 7½% iger Kalilauge gelöst, ca. ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, heiß filtriert und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure bis zur Blaufärbung von Kongopapier angesäuert, wobei sich das *m*-Di-isonitrosoazet-phenylendiamin wieder abschied. Im Filtrate fällt beim Stehen ein weiterer Niederschlag aus, der anfangs kristallin ist, beim Trocknen amorph wird. Die Niederschläge werden im Vakuumtrockenschrank bei 80° getrocknet. Gesamtausbeute 1.2 g, d. s. 20% des gelösten Stoffes.

4.476 mg Substanz gaben 7.909 mg CO₂, 1.827 mg H₂O

4.412 mg „ „ 0.850 cm³ N (712 mm, 24°).

Ber. für C₁₀H₁₀O₄N₄: C 47.98, H 4.03, N 22.40%.

Gef.: C 48.19, H 4.57, N 20.74%.

Kondensation des *m*-Di-isonitrosoazet phenylendiamins zum *m*-Isonitrosoazetamino-Isatin.

1.9 g *m*-Di-isonitrosoazet-phenylendiamin wurden unter beständigem Rühren in 20 g konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gewicht 1.84) bei einer Temperatur von 50° eingetragen, unter fortwährendem Rühren auf 80° erwärmt und 10 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die Flüssigkeit auf das 10–12fache Volumen gestoßenen Eises gegossen und absitzen lassen. Dann wurde abgesaugt, erneut mit Wasser aufgeschwemmt, wiederum abgesaugt und sehr gut gewaschen, da eventuell zurückbleibende Reste von Schwefelsäure beim Trocknen die Substanz verkohlen würden. Die Substanz wurde im Dampf- und hernach im Vakuumtrockenschrank bei 80° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1.1 g, d. s. 62% der Theorie. Das Produkt wurde zur Reinigung wiederum mit Wasser aufgeschwemmt, sehr gut verrieben, dekantiert, filtriert, gewaschen und getrocknet.

5.173 mg Substanz gaben 9.782 mg CO₂, 1.369 mg H₂O
3.581 mg „ „ 0.595 cm³ N (705 mm, 20°).

Ber. für C₁₀H₇O₄N₃: C 51.48, H 3.03, N 18.03%
Gef.: C 51.57, H 2.96, N 17.96%.

Einwirkung auf *p*-Phenylendiamin. Bearbeitet von Werner Schulze.

Es wurden bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen 13.5 g (0.13 Mol) *p*-Phenylendiamin in 75 cm³ Wasser, dem zur Darstellung des Salzes 25 cm³ konzentrierte Salzsäure zugefügt wurden, angewandt. Dieses Gemisch wurde erwärmt, bis das *p*-Phenylendiamin völlig gelöst war, und in den vorgewärmten Kolben gegeben, da sonst Harzbildung die Ausbeute nach sehr umständlicher Reinigung auf nur 20% herabdrückt. Beim Hinzufügen der Hydroxylaminhydrochloridlösung scheidet sich fast augenblicklich ein fast rein weißer, unter dem Mikroskop als feine, an der einen Seite abgestumpfte Nadeln sich erweisender Niederschlag ab. Der Kolbeninhalt wird in 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Langsames Erwärmen bedingt teilweises Verharzen. Der Niederschlag bräunt sich allmählich. Nach 1–2 Minuten kräftigen Siedens läßt man erkalten, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn und trocknet ihn im Dampf- und dann im Vakuumtrockenschrank bei 80°.

Die Ausbeute betrug bei mehreren Chargen unverändert 67% der Theorie. Der Körper verkohlt oberhalb 300° C, ist im Wasser beim Erwärmen schwer, in Nitrobenzol wenig, in Anilin und Pyridin in der Wärme löslich. Aus Kalilauge kann die Substanz in einer Ausbeute von 67% des gelösten Stoffes umgefällt werden.

4·137 mg Substanz gaben 7·231 mg CO₂, 1·526 mg H₂O
 4·255 mg „ „ 0·872 N (711 mm, 23°).

Ber. für C₁₀H₁₀O₄N₄: C 47·98, H 4·03, N 22·40%
 Gef.: C 47·67, H 4·13, N 22·11%.

Kondensation des *p*-Di-isonitrosoazet-phenylendiamins zum *p*-Isonitrosoazetamino-Isatin.

10 g *p*-Di-isonitrosoazet-phenylendiamin wurden mit 108 g konzentrierter Schwefelsäure in der beim *m*-Di-isonitrosoazet-phenylendiamin beschriebenen Weise kondensiert, gewaschen und getrocknet.

Da die Analyse der durch Waschen gereinigten Substanz nicht wie beim *m*-Produkt befriedigende Werte ergab, wurde sie aus Kalilauge umgefällt, wobei sie als schönes, rotbraunes Pulver in 65% Ausbeute erhalten wurde.

4·095 mg Substanz gaben 7·689 mg CO₂, 1·196 mg H₂O
 4·158 mg „ „ 0·693 cm³ N (708 mm, 24°).

Ber. für C₁₀H₇O₄N₃: 51·48, H 3·03, N 18·03%
 Gef.: C 51·21, H 3·27, N 17·84%.

Der Körper ist in Eisessig etwas löslich und fällt erst beim Verdünnen mit viel Wasser nach mehrtägigem Stehen aus. Aus Nitrobenzol konnte er nur unter großen Verlusten umkristallisiert werden.

Andere Kondensationsversuche, so abermaliges Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure, Verlängerung der Reaktionsdauer, Erhöhung der Temperatur von 80° auf 100°, brachten keinen Fortschritt in der Erzielung des zweiten Ringschlusses.