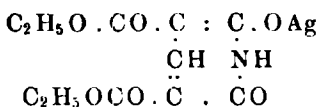
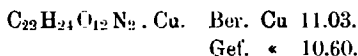


Die Beständigkeit dieser Verbindung scheint mir hervorhebenswerth als Argument für die folgende Constitutionsformel:



gegenüber der noch möglichen α - α' -Dioxybindungsweise.

Ferner sei noch erwähnt, dass es auch gelang, auf gleichem Wege, aber bei Einwirkung in der Kälte, ein bellgelbes Kupfersalz zu erhalten:



Leipzig. Chem. Universitätslaboratorium I.

108. A. König und Arnold Reissert: Synthese von Indazolen und Phentriazinen.

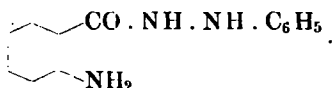
(Eingegangen am 16. März.)

In der Absicht, ein in der Seitenkette nitrirtes Diphenylpyrazolon-derivat zu gewinnen, haben wir den von Bischoff und Rach¹⁾ dargestellten Di-*o*-nitrobenzoylmalonsäureester auf Phenylhydrazin zur Einwirkung gebracht. Hierbei zeigte sich jedoch, dass die Reaction unerwarteter Weise zu einer Spaltung des Malonesterderivats und zur Bildung des bisher noch nicht dargestellten

o-Nitrobenzoylphenylhydrazins, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, führt. Etwa noch entstandene andere Producte wurden nicht isolirt.

Da der unseren Versuchen zu Grunde liegende Plan somit nicht zur Ausführung gelangen konnte, haben wir das Nitrobenzoylphenylhydrazin sowie einige ähnlich gebaute Verbindungen zum Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen gewählt.

Durch Reduction des *o*-Nitrobenzoylphenylhydrazins, welches für die folgenden Versuche aus *o*-Nitrobenzoylchlorid und Phenylhydrazin gewonnen wurde, entsteht das *o*-Amidobenzoylphenylhydrazin,



Diese Verbindung ist bereits bekannt, sie wurde von E. v. Meyer und Bellmann²⁾ aus Isatosäure und Phenylhydrazin gewonnen;

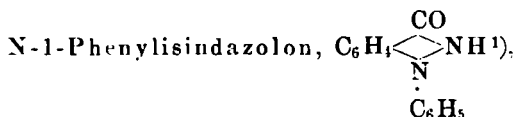
¹⁾ Bischoff und Rach, diese Berichte 17, 2789.

²⁾ Meyer u. Bellmann, Journ. für prakt. Chem. (2) 33, 20.

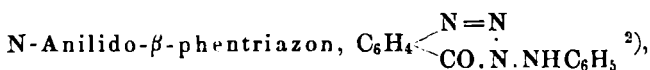
wir können die Angaben der genannten Forscher im Allgemeinen bestätigen, nur erhielten wir den Körper in farblosen Nadeln, während Meyer und Bellmann ihn als in gelben Krystallen erhältlich beschreiben.

Den wesentlichsten Theil unserer Untersuchung bildet das Studium der Einwirkung der salpetrigen Säure auf *o*-Amidobenzoylphenylhydrazin und die Aufklärung der Constitution der hierbei entstehenden Verbindungen.

Bei der Diazotirung des *o*-Amidobenzoylphenylhydrazins entstehen zwei Körper von den Formeln $C_{13}H_{10}N_2O$ und $C_{13}H_{10}N_4O$. Die erstere Substanz, welche das Hauptproduct der Reaction bildet, erwies sich bei der näheren Untersuchung als

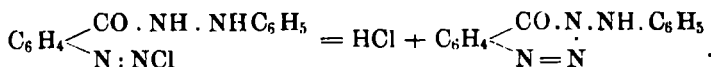


während der zweite, nur in geringer Menge entstehende Körper als



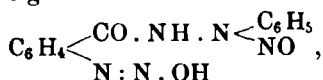
angesprochen werden muss.

Die Entstehung des letztgenannten Productes erklärt sich in einfacher Weise durch die Annahme, dass die als Zwischenkörper entstehende Diazoverbindung des *o*-Amidobenzoylphenylhydrazins unter Verlust von 1 Mol. Salzsäure in das Triazinderivat übergeht, gemäss der Gleichung:



Etwas verwickelter ist der Vorgang, welcher zur Bildung des Indazolons führt. Hier haben wir als Zwischenproduct einen nitrosirten Diazokörper anzunehmen. Ein solches Zwischenproduct konnte in der That aufgefunden, aber wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht genauer charakterisirt werden. Für sein Vorhandensein spricht aber der Umstand, dass auf 1 Mol. Amidobenzoylphenylhydrazin stets fast 2 Mol. Nitrit verbraucht wurden, ehe die Reaction auf freie salpetrige Säure eintrat.

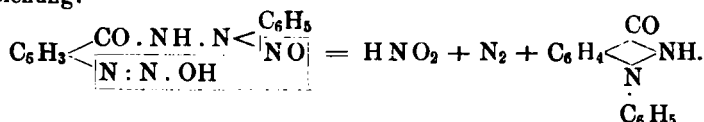
Dieses Zwischenproduct, dessen wahrscheinlichste Formel in freiem Zustande die folgende ist:



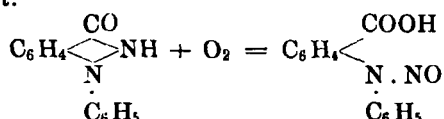
¹⁾ vgl. E. Fischer und Tafel, Ann. d. Chem. 227, 303.

²⁾ vgl. Widman, Journ. f. prakt. Chem. (2) 38, 192.

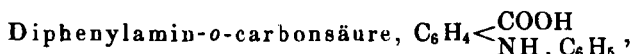
zerfällt beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung unter Entwicklung von salpetriger Säure und von Stickstoff gemäss der folgenden Gleichung:



Die Constitution dieser Verbindung liess sich durch das Ergebniss ihrer Oxydation mit Kaliumpermanganat beweisen. Hierbei entsteht eine Säure, welche als Nitrosodiphenylamin-*o*-carbonsäure angesprochen werden muss und deren Bildung die folgende Gleichung veranschaulicht:



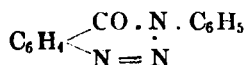
Unter der Einwirkung von Reductionsmitteln spaltet die Säure die Nitrosogruppe ab und geht über in



deren Baryumsalz, mit Kalk destillirt, das Diphenylamin liefert.

Eine Säure von der Formel der Diphenylamin-*o*-carbonsäure, aber von anderen Eigenschaften, wie die von uns bereitete Säure, haben bereits Claus und Nicolaysen¹⁾ in Händen gehabt. Die fragliche Verbindung wurde bei der Oxydation des *ms*-Phenylacridinchlormethylats gewonnen. Die genannten Forscher haben die Constitution ihrer Säure selbst als zweifelhaft angesehen. Ein Versuch, sie synthetisch herzustellen, schlug fehl; dagegen wurde die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass die aus *m*-Amidobenzoësäure und salzsaurem Anilin entstehende Verbindung in ihren Eigenschaften mit dem Oxydationsproduct des Phenylacridinchlormethylats übereinstimmte. Eine Erklärung für diese eigenthümliche Thatsache ist von den genannten Autoren nicht gegeben worden.

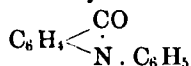
Im Anschluss an die mit dem *o*-Amidobenzoylphenylhydrazin ausgeführten Versuche haben wir noch das von Pictet und Gonset²⁾ hergestellte *o*-Amidobenzanilid der Einwirkung der salpetrigen Säure unterworfen. Obgleich diese Reaction von Pictet und Gonset bereits ausgeführt und die Bildung eines Phentriazinderivats der Formel



¹⁾ Claus und Nicolaysen, diese Berichte 18, 2709.

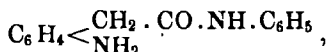
²⁾ Pictet und Gonset, Centralblatt 1897, I, 413.

dabei beobachtet wurde, erschien es uns von Interesse, zu untersuchen, ob dabei nicht ausserdem, entsprechend dem bei dem *o*-Amidobenzoylphenylhydrazin als Hauptreaction eintretenden Vorgang, eine Abspaltung der Amidogruppe unter Ringschliessung beobachtet werden könne. Es müsste dann ein Phenylanthranil



entstehen, doch verlief der Versuch resultatlos; er bestätigte lediglich das Ergebniss der Beobachtungen von Pictet und Gonset.

Endlich wurde versucht, das *o*-Amidophenylessigsäureanilid,



durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung, welche bisher nicht bekannt war, herzustellen. Hierbei zeigte sich jedoch, dass die Reduction in der Hauptsache zur Bildung von Oxindol führt, das gesuchte Amidoanilid dagegen in so geringer Menge entsteht, dass auf seine weitere Umwandlung verzichtet werden musste.

Experimenteller Theil.

o-Nitrobenzoylphenylhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array}$.

Das für die Darstellung des *o*-Nitrobenzoylphenylhydrazins erforderliche *o*-Nitrobenzoylchlorid wurde nach dem von Claisen und Shadwell¹⁾ angegebenen Verfahren dargestellt. 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin werden in absolutem Aether gelöst und dazu unter Kühlung 1 Mol.-Gew. *o*-Nitrobenzoylchlorid zugegeben. Ein gelber Niederschlag fällt aus und wird abgesaugt. In dem Aether ist fast nichts enthalten. Der erhaltene Niederschlag enthält das zu erwartende Nitrobenzoylphenylhydrazin und das zugleich gebildete salzsaure Phenylhydrazin. Letzteres wird mit Wasser ausgekocht und von dem zurückbleibenden *o*-Nitrobenzoylphenylhydrazin abgesaugt, das als gelbe krystallinische Masse hinterbleibt. Zur Krystallisation am geeignetsten sind Alkohol oder Chloroform. Der Körper krystallisirt daraus in schönen orangefarbenen Nadeln. In heissem Alkohol ist er sehr leicht löslich, etwas weniger in Chloroform. In Wasser löst sich das Hydrazin selbst in der Hitze nur sehr wenig. Sehr schwer löslich ist es in Aether und Ligroin. Schmp. 141°. Der Körper hat die Fähigkeit, sich in heisser Natronlauge und Ammoniak leicht zu lösen und durch Säuren wieder gefällt zu werden. Diese Eigenschaft theilt er mit dem Benzoylphenylhydrazin. Beim Erwärmen des Körpers mit concentrirter Schwefelsäure tritt eine violette Färbung ein, ähnlich der einer concentrirten Permanganat-Lösung.

¹⁾ Diese Berichte 12, 351.

Die Ausbeuten an Hydrazin waren nicht quantitativ. Auf 10 g angewandeter *o*-Nitrobenzoesäure wurden 10–12 g Nitrobenzoylphenylhydrazin erhalten.

Bei der Krystallisation aus Alkohol wurde die Fähigkeit des Körpers beobachtet, in zwei verschiedenen Modificationen zu krystallisiren, in den beschriebenen röthlich-gelben und in schönen weissen Nadeln. Es wurden zahlreiche Versuche gemacht, um die Bedingungen für das Entstehen dieser beiden Modificationen zu finden. Doch konnte nicht erreicht werden, die Bedingungen so bestimmt festzustellen, dass es möglich gewesen wäre, durch Regelung der Temperatur oder Concentration nur die eine der beiden Modificationen allein zu erhalten. Gewöhnlich krystallisiren beide neben einander aus derselben Lösung. Nur das liess sich bestimmt feststellen, dass bei sehr concentrirter alkoholischer Lösung, so dass die Krystallisation schon bei höherer Temperatur begann, immer nur gelbe Krystalle erhalten werden, während die weissen sich erst bei niedrigerer Temperatur, zugleich mit gelben Krystallen, auszuschcheiden anfangen. Besonders interessant war eine Beobachtung, die bei einem der angestellten Krystallisationsversuche gemacht wurde. Die alkoholische Lösung wurde absichtlich rasch abgekühlt: dabei entstand nach einiger Zeit am Boden des Gefässes eine gelbe Krystallisation. Als hierauf die darüber stehende Lösung umgerührt wurde, erstarrte sie zu einem Brei weisser Krystalle. Nach kurzer Zeit gingen diese weissen Krystalle vollständig in die gelbe Modification über. Es ist dies das einzige Mal, dass ein derartig schneller Uebergang der weissen Modification in die gelben Krystalle bemerkt wurde. Die Ueberführung vollzog sich gewöhnlich erst beim längeren Stehen in alkoholischer Lösung am Licht. Momentan findet der Uebergang beim Erhitzen bis in die Nähe des Schmelzpunktes statt. Daher gehen die weissen Krystalle, wenn man ihren Schmelzpunkt bestimmen will, in die gelben über und zeigen den gleichen Schmelzpunkt wie diese. Die Ueberführung der gelben Krystalle, die nach dem eben Ausgeführten die stabilere Modification darstellen, in die labilere weisse gelingt nur partiell, indem bei der Krystallisation von nur gelben Krystallen aus Alkohol beide Modificationen neben einander erhalten werden.

$C_{13}H_{11}N_3O_3$. Ber. C 60.70, H 4.28, N 16.34.

Gef. » 60.81, » 4.49, » 16.43.

o-Amidobenzoylphenylhydrazin, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$

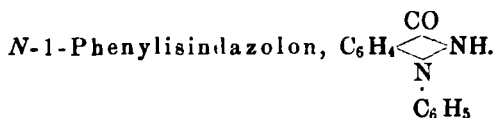
Als geeignetste Reductionsmittel für das Nitrobenzoylphenylhydrazin erwiesen sich Zinnchlorür und Salzsäure und alkoholisches Schwefelammonium.

Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure. Das *o*-Nitrobenzoylphenylhydrazin wird in wenig Wasser suspendirt und mit der mindestens doppelten Menge Zinnchlorür als theoretisch nothwendig und der entsprechenden Menge concentrirter Salzsäure im Schüttelapparat so lange geschüttelt, bis keine röthlich-gelben Krystalle mehr zu sehen sind. Die Flasche enthält nun eine gelblich-weiße Masse, die an der Pumpe abgesaugt wird. Das stark saure Filtrat wird mit Natroulange theilweise abgestumpft und mit Schwefelwasserstoff entzinkt. Die Lösung wird dann etwas eingedampft und aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit die entstandene Base durch Ausäthern gewonnen. Der grösste Theil derselben aber ist in dem zuerst abgesaugten Niederschlag enthalten, der eine Zinndoppelverbindung der entstandenen Base ist. Um die Base daraus zu isoliren, wird das Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das gebildete Schwefelzinn abgesaugt. Dabei bleibt in dem Filtrat ein Theil der freigemachten Base als salzsaures Salz in Lösung, ein grosser Theil aber ist den Schwefelzinn als freie Base krystallinisch beigemengt und wird daraus mit Alkohol ausgezogen. Die im Filtrat enthaltene Base wird mit Ammoniak abgeschieden und abfiltrirt oder ausgeäthert.

Reduction mit Schwefelammonium. Das *o*-Nitrobenzoylphenylhydrazin wird in Alkohol gelöst und in die erwärmte, mit concentrirtem Ammoniak versetzte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Beim Erkalten scheidet sich die reducirte Verbindung zum Theil in farblosen Krystallen ab. Die alkoholische Lösung wird abfiltrirt und das Filtrat bedeutend eingeeengt. Dann scheidet sich, wenn aller Alkohol verjagt ist, eine reichliche Menge der Base aus.

Sie wird abfiltrirt und mit der ersten Portion vereinigt. Um daraus den während des Eindampfens abgeschiedenen Schwefel zu entfernen, löst man in sehr verdünnter Salzsäure und filtrirt von dem ungelösten Schwefel ab. Aus der salzsauren Lösung wird die Base mit Ammoniak wieder ausgeschieden. Nach dieser Methode wurde gewöhnlich bei der Herstellung grösserer Mengen der Base gearbeitet, die Ausbeuten sind dieselben, wie bei der umständlicheren Zinnchlorürmethode. 10 g der Nitroverbindung geben nahezu 6 g der Base, was ungefähr 65 pCt. der Theorie entspricht.

$C_{13}H_{13}N_3O$. Ber. C 68.72, H 5.73, N 18.50.
Gef. » 68.44, » 5.93, » 18.59.



Die beschriebene Base wird in salzsaurer Lösung mit einer verdünnten Lösung von Natriumnitrit bei energischer Kühlung versetzt.

Sofort beginnt die Ausscheidung eines röthlich-weissen, krystallinischen Niederschlages, welcher sich so lange vermehrt, bis auf 1 Mol. der Base annähernd 2 Mol. Nitrit zugesetzt sind. Sobald das zweite Mol.-Gew. Nitrit zugesetzt ist, zuweilen etwas früher, hört die Bildung des Niederschlages auf, und es tritt jetzt die Reaction auf salpetrige Säure mit Jodkaliumstärkepapier ein. Wenn die Lösung aus der Kältemischung herausgenommen wird, beginnt der vorher krystallinische Niederschlag roth und schmierig zu werden, wird aber nach einiger Zeit wieder fest.

Die erhaltene Verbindung zeigt die für die Diazoverbindungen charakteristische Unbeständigkeit, indem sie bei geringster Erwärmung plötzlich ohne zu schmelzen verpufft. Beim Erwärmen mit Alkohol entwickelt sie wie alle Diazoverbindungen Stickstoff. Die Gasentwicklung ist ausserordentlich heftig, und es entweicht mit dem Stickstoff zugleich salpetrige Säure, wie die Reaction mit Jodkaliumstärkepapier zeigt. Bei dieser Erwärmung mit Alkohol geht das Diazotirungsproduct unter fortwährender Gasentwicklung in Lösung, während gleichzeitig und namentlich beim Erkalten aus dem Alkohol eine gelbe Krystallmasse sich ausscheidet. Dieses Product ist das durch die Diazotirung entstandene Phenylisindazolon, welchem noch geringe Mengen des gleichzeitig gebildeten Phentriazinderivats beigemischt sind.

Um diese beiden Körper zu trennen, benützt man ihr verschiedenes Verhalten gegen verdünnte heisse Natronlauge. Behandelt man damit das Gemisch der beiden Körper, so bleibt das Triazin zurück, während das Phenylisindazolon als Natriumsalz in Lösung geht.

Aus der alkalischen Lösung wird es durch Salzsäure gefällt. Das so erhaltene Phenylisindazolon krystallisirt aus Alkohol in schönen bräunlichen Nadeln und ist im Gegensatz zu dem zuerst erhaltenen Diazozwischenproduct, das sich durch grosse Zersetzlichkeit auszeichnet, eine wohlcharakterisirte, äusserst beständige Verbindung. Sie ist auf dem Platinblech schmelzbar und verbrennt, ohne zu verpuffen. Der Schmelzpunkt liegt bei 209° (uncorr.). Das Indazolon ist sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, schwer in Aceton und Benzol. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, leichter in heissem. Bemerkenswerth ist die Eigenschaft des Phenylisindazolons, sich in Alkalien zu lösen. Die gleiche Eigenschaft zeigt das von E. Fischer¹⁾ aus o-Hydrazinbenzoësäure dargestellte einfachste Isindazolon.

$C_{13}H_{10}N_2O$. Ber. C 74.29, H 4.76, N 13.33.

Gef. » 74.02, » 5.04, » 13.48.

¹⁾ Ann. d. Chem. 212, 334.

Reductionsproducte waren nicht zu erhalten, da das Indazolon gegen Reductionsmittel äusserst beständig ist; selbst Natrium in siedendem Alkohol wirkt nicht ein.

Ebenso erfolglos war die Einwirkung von Phosphorpentachlorid zur Ersetzung des Sauerstoffs gegen Chlor. Bei einer Temperatur von 150° findet noch keine Einwirkung statt.

Das Natriumsalz des Phenylisindazolons, $C_{13}H_9N_2ONa$, erhält man, wenn man das Indazolon in verdünnter Natronlauge löst und, wenn nöthig, zur Krystallisation eindampft. Es ist in Wasser leicht löslich und wird durch concentrirte Natronlauge daraus gefällt. Zur Analyse wurde es aus wenig Wasser krystallisirt und in kleinen gelblichen Krystallen, die 5 Moleküle Krystallwasser einschliessen, erhalten.

$C_{13}H_9N_2ONa + 5H_2O$. Ber. H_2O 27.59.

Gef. » 27.15.

$C_{13}H_9N_2ONa$. Ber. Na 9.91. Gef. Na 9.73.

Benzoylphenylisindazolon, $C_{13}H_9N_2O.CO.C_6H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 2 g des Phenylisindazolons in der berechneten Menge Natronlauge und giebt die für ein Molekül berechnete Menge Benzoylchlorid allmählich unter Umschütteln hinzu. Das Schütteln setzt man fort, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist. Während dieser Operation hat sich die Benzoylverbindung als schmieriges Product abgeschieden und wird am besten zunächst aus der alkalischen Flüssigkeit durch Ausäthern gewonnen. Durch Krystallisation aus Alkohol bei Eiskühlung lässt sich der Körper in Nadeln erhalten, die noch einige Male aus Alkohol umkrystallisirt werden. Beim längeren Stehen krystallisirt das Benzoylphenylisindazolon in zu runden Warzen vereinigten schönen, farblosen Nadeln. Sie schmelzen bei 89°. In Wasser ist der Körper schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether.

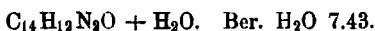
$C_{20}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 76.43, H 4.46, N 8.92.

Gef. » 76.46, » 4.83, » 9.32.

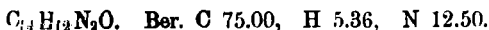
Methylphenylisindazolon, $C_{13}H_9N_2O.CH_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 2 g Indazolon in der äquivalenten Menge methylalkoholischer Kalilauge und erhitzt mit Jodmethyl im Ueberschuss während 2 Stunden im Rohr auf ca. 100°. Nach dem Verjagen des Methylalkohols wird der Rückstand zur Entfernung des ausgeschiedenen Jods mit verdünnter Natronlauge in der Kälte behandelt und aus dieser alkalischen Lösung die darin suspendirte Methylverbindung des Indazolons mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt der Körper als Oel zurück, das beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrt. Die Krystallisation lässt sich

bei Anwendung guter Kühlung in der Weise bewirken, dass man zu der Lösung in Alkohol vorsichtig Wasser zufügt, bis eine geringe Trübung bestehen bleibt, und die Krystallisation durch Eirtragen eines festen Partikelchens anregt. Dann erhält man die Verbindung in langen, sehr dünnen, farblosen, glänzenden Nadeln, während sich ohne Kühlung der Körper leicht ölig abscheidet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 54—55°. In Wasser ist er unlöslich, löst sich aber spielend in Alkohol und Aether. Die Verbindung enthält 1 Molekül Krystallwasser.



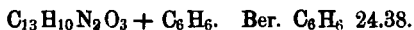
Gef. » 7.53.



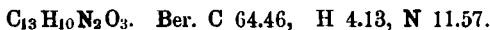
Gef. » 74.85, » 5.68, » 12.79.

Nitrosodiphenylamin-*o*-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

Die Oxydation des Indazolons wird mit Kaliumpermanganat in der Weise ausgeführt, dass 4 g Indazon mit einem geringen Ueberschuss von Natronlauge in der hundertfachen Menge Wasser gelöst und in die kalte Lösung 6 g Kaliumpermanganat in 120 g Wasser unter häufigem Umrühren während 5—6 Stunden eingetragen werden. Das nach zehnstündigem Stehen unverändert gebliebene Permanganat wird mit Alkohol zerstört, filtrirt und die Säure durch Salzsäure ausgefällt. Die angegebene Permanganatmenge beträgt das anderthalbfache der berechneten Quantität; dieser Ueberschuss erwies sich zur Erzielung einer guten Ausbeute als nothwendig. Die Säure krystallisirt aus Benzol in gut ausgebildeten, gelben Krystallen, welche 1 Mol. Krystallbenzol enthalten, das beim Stehen im Vacuum entweicht. In Alkohol, Aether und Aceton löst sie sich leicht schon in der Kälte, schwer in Wasser und Ligroin. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 120—125° und zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Die Ausbeute betrug gegen 50 pCt. der Theorie.

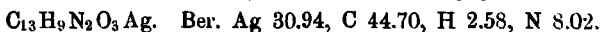


Gef. » 24.72.



Gef. » 64.36, » 4.40, » 11.74.

Das Silbersalz, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$ wird aus der Lösung der Säure in Ammoniak als käsiger hellgelber Niederschlag gefällt.



Gef. » 30.58, » 45.02, » 2.82, » 8.27.

Diphenylamin-*o*-carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

Die Reduction der Nitrososäure wird in Eisessiglösung mit Zinkstaub ausgeführt. Man giebt in die abgekühlte Lösung in kleinen

Portionen den Zinkstaub hinzu und hält durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser die Lösung, die sich bedeutend erwärmt, auf der niedrigen Temperatur. Nach Beendigung der Reaction wird vom Zinkstaub abfiltrirt. Durch Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser wird die neue Säure gefällt. Ein Theil des Reductionsproductes ist im Zinkstaub enthalten und kann mit Alkohol ausgekocht und gleichfalls mit Wasser aus der Lösung gefällt werden. Zur Reinigung löst man die entstandene Säure in Natriumcarbonat und fällt sie wieder mit Säuren. In den meisten Fällen ist es nothwendig, die Säure nochmals in verdünnter Natronlauge zu lösen und mit Thierkohle zu kochen; nach dieser Operation wird sie aus der filtrirten alkalischen Lösung als rein weisser Niederschlag gefällt. Sie krystallisirt dann aus Alkohol, der mit Wasser etwas verdünnt ist, in schönen farblosen Nadeln, die bei 182° schmelzen. Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Aether und heissem Benzol, sie krystallisirt daraus in farblosen Nadeln. In heissem Alkohol ist sie leicht löslich, und auch in der abgekühlten Lösung fällt mit Wasser noch ein beträchtlicher Niederschlag. Wie schon erwähnt, stimmt die von uns als Diphenylamin-*o*-carbonsäure bezeichnete, durch die Reduction erhaltene Säure mit einer Substanz, der von A. Claus und Nikolaysen dieselbe Constitution, allerdings nicht mit Sicherheit zugeschrieben wurde, nicht überein. Die Löslichkeit in Alkohol ist nicht dieselbe und der Schmelzpunkt, der zu 222° angegeben wird, weicht von dem von uns beobachteten um 40° ab. Es scheint also, dass die Claus'sche Säure nicht die angegebene Constitution besitzt, zumal Claus und Nikolaysen selbst schon einen derartigen Zweifel ausgesprochen haben.

$C_{13}H_{11}NO_2$. Ber. C 73.24, H 5.16, N 6.57.

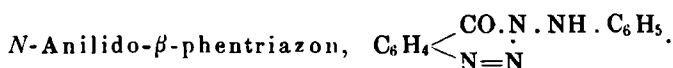
Gef. » 73.36, » 5.36, » 6.62.

Silbersalz, $C_{13}H_{10}NO_2Ag$. Dieses Salz wird aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure durch Silbernitrat als weisser Niederschlag gefällt.

$C_{13}H_{10}NO_2Ag$. Ber. Ag 33.75, N 4.37.

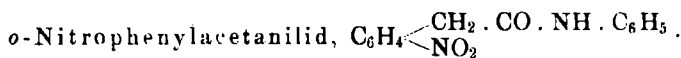
Gef. » 33.57, » 4.69.

Die Ueberführung der Diphenylamin-carbonsäure in Diphenylamin geschah in der Weise, dass das Baryumsalz der Säure, mit Kalk gemengt, aus einer Retorte destillirt wurde. Man erhält ein bald erstarrendes öliges Destillat, welches in Aether gelöst und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. In ihren Löslichkeitsverhältnissen und dem Schmelzpunkt, welcher bei 54° liegt, stimmt die erhaltene Substanz mit dem Diphenylamin überein, auch zeigt sie die für diese Base so charakteristische Blaufärbung mit concentrirter Schwefelsäure und einer Spur salpetriger Säure.



Diese Verbindung entsteht, wie bereits erwähnt, bei der Darstellung des Phenylisindazolons als Nebenproduct, doch konnte sie nicht in allen Fällen erhalten werden und ihre Menge war gegenüber derjenigen des Indazolons stets nur eine sehr geringe. Die Trennung der beiden Producte durch Natronlauge ist bereits beschrieben worden. Das Triazin löst sich sehr leicht in Aceton, etwas schwerer in Benzol, es bildet schöne gelbe Nadeln, die unter plötzlicher Zersetzung bei 135° schmelzen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$. Ber. C 65.55, H 4.20, N 23.53.
Gef. » 65.59, » 4.54, » 23.82.



Die Darstellung des für die Gewinnung des Anilids erforderlichen *o*-Nitrophenylessigsäurechlorids in reinem Zustande ist uns nicht gelungen, doch lässt sich eine absolut ätherische Lösung desselben auf folgende Weise gewinnen.

Die nach der Methode des Einen¹⁾ von uns hergestellte *o*-Nitrophenylessigsäure wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid gemischt und das erhaltene Gemenge von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid, da die Destillation ohne Zersetzung des ersteren nicht ausführbar war, folgendermaassen getrennt. Das Gemisch wird so lange mit Ligroin geschüttelt, bis keine Volumabnahme mehr eintritt und alles Phosphoroxychlorid in Lösung gegangen ist. Die zurückbleibende hellbraune Flüssigkeit, welche das rohe Nitrophenylessigsäurechlorid darstellt, wird in absolutem Aether aufgenommen und diese Lösung direct zur Darstellung des *o*-Nitrophenylacetanilids benutzt, indem sie in die gleichfalls absolut ätherische Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin (berechnet auf die angewandte Menge *o*-Nitrophenylessigsäure) eingetragen wird. Der erhaltene weisse, krystallinische Niederschlag wird zur Entfernung des entstandenen salzsauren Anilins mit Wasser ausgekocht; dabei bleibt ein weisser, krystallinischer Körper zurück, der das erwartete Anilid darstellt. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 158—159° (uncorr.).

In Alkohol ist der Körper in der Hitze leicht löslich, schwer in der Kälte. Schwer löst er sich in Aether und Benzol. Aus letzterem krystallisirt er in weichen, weissen Nadeln. Sehr leicht löst sich das Anilid in Aceton, fast unlöslich ist es in Wasser.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 65.62, H 4.69, N 10.94.
Gef. » 65.34, » 4.92, » 11.25.

¹⁾ Reissert, diese Berichte 30, 1043.

o-Amidophenylacetanilid, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$.

Die Reduction des *o*-Nitrophenylacetanilids wird mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Weise ausgeführt, dass das Nitroanilid in wenig Wasser gelöst und die einander entsprechenden Mengen Zinnchlorür und Salzsäure im Ueberschuss zugegeben werden, worauf die Mischung im Schüttelapparat längere Zeit geschüttelt wird. Dann wird die Flüssigkeit abgesaugt. Aus dem Filtrat fällt beim Alkalischemachen eine geringe Menge einer basischen Substanz. Sie wird aus Alkohol unter Zusatz von Wasser oder aus Benzol umkrystallisirt. Die farblosen Krystalle zeigen den Schmp. 132°. In Wasser löst sich die Substanz wenig, sehr leicht aber in Alkohol und Aether. Durch die Analyse erweist sie sich als das *o*-Amidophenylacetanilid. Das ungelöste dagegen, das abfiltrirt wurde, ist zum kleinen Theil unangegriffenes Nitroanilid, zum grössten Theil aber Oxindol. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die für das Oxindol charakteristischen, langen, farblosen Nadeln. Sie zeigen den richtigen Schmp. 20°. Auch die übrigen Lösungsverhältnisse stimmen mit den für das Oxindol angegebenen überein. An Menge übertrifft das Oxindol das gleichzeitig entstehende *o*-Amidophenylacetanilid derart, dass es den weit überwiegenden Theil des Reductionsproductes bildet, die Ausbeute an Anilid ist verschwindend. Bei der Reduction von 20 g *o*-Nitrophenylacetanilid wurden 0.5–0.6 g des *o*-Amidophenylacetanilids erhalten. Davon wurden zunächst die folgenden Analysen ausgeführt und mit dem verbleibenden Rest der Base eine Diazotirung vorgenommen, die kein befriedigendes Resultat ergab. Bei der Schwierigkeit, eine für die Diazotirung einigermaassen ausreichende Menge des *o*-Amidophenylacetanilids zu gewinnen, musste auf die Fortsetzung dieses Versuchs verzichtet werden.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 74.33, H 6.19, N 12.39.

Gef. „ 74.18, „ 6.54, „ 12.61.