

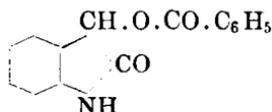
Aus der Säure aus A wurde ein Nitrochinolin vom Schmelzpunkt 71° erhalten, welches dem *Bz*-5-Nitrochinolin¹⁾ entspricht. Aus der Säure aus B, resultirte ein Nitrochinolin vom Schmp. 89° , entsprechend dem *Bz* 8-Nitrochinolin²⁾. Demgemäss wäre die Säure aus A als *Bz*-5- oder *ana*-Nitrochinaldinsäure und die aus B als *Bz*-8- oder *ortho*-Nitrochinaldinsäure anzusprechen.

369. Gustav Heller: Derivate des *o*-Nitromandelsäurenitrils.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von
E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 23. Juni 1906.)

Durch Benzoylirung von Dioxindol in Pyridinlösung habe ich ein Monobenzoylderivat erhalten³⁾, dessen Constitution auf Grund seiner Eigenschaften und der beim Anthranil und Isatin gemachten Erfahrungen folgendermaassen formulirt wurde:



Unter dem Einfluss, welchen die Ketongruppe in einem Ring-system auf eine benachbarte Imidogruppe ausübt, wird Letztere ausserordentlich unempfindlich gegen Acylylirungsmittel, wie ich früher gezeigt habe⁴⁾.

Um die Formel des Benzoyldioxindols durch eine einwandfreie Synthese zu beweisen, wurde versucht, die *o*-Nitro-Benzoylmandelsäure darzustellen, da zu erwarten war, dass bei der Reduction derselben die in Frage stehende Substanz sich bilden würde. Das leicht darstellbare *o*-Nitromandelsäurenitril geht beim Benzoyliren in das Acyl-derivat über (auch die Acetylverbindung wurde dargestellt), welches sich mit alkoholischem Kali verseifen lässt; die Reaction erfolgt aber sehr wenig glatt, sodass dieser Weg verlassen wurde. Besser gestaltet sich der Vorgang, welcher vom Nitril über den Imidoäther zum Aethylester der Säure führt; dabei bildet sich nebenher etwas Säureamid, welches auch, allerdings in schlechter Ausbeute, aus dem benzoylirten Nitril durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde. Durch Reduction mit salzsaurer Zinnchlorürlösung bei müssi-

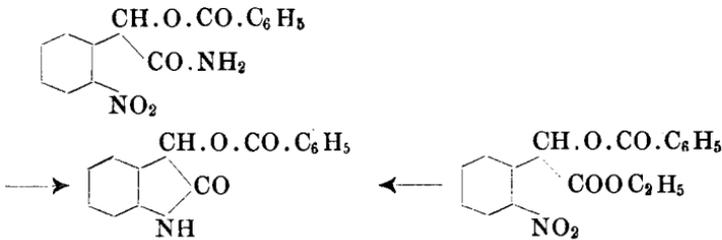
¹⁾ Diese Berichte 32, 718 [1899].

²⁾ Diese Berichte 16, 673 [1883].

³⁾ Diese Berichte 37, 947 [1904].

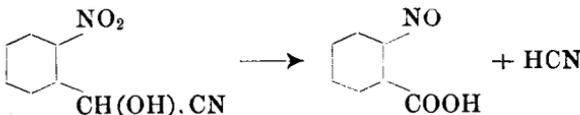
⁴⁾ Diese Berichte 36, 2762 [1903].

ger Wärme geht nun sowohl der Aethylester wie das Amid direct in Benzoyldioxindol über, indem gleichzeitige Verseifung und Ringschliessung erfolgt¹⁾:



Wie zu erwarten war, verhält sich die Imidogruppe der erhaltenen Substanz gegen Benzoylchlorid ganz ebenso wie im Anthranil, Isatin und Indigo, denn bei 100° findet noch keine Einwirkung statt. Indirect folgt daraus auch wieder die Richtigkeit der von mir vertheidigten Formel des Anthranils, dessen eigenartige Reactionen durch die gegenseitige Beeinflussung von Keto- und Imido-Gruppe veranlasst werden. (Vergl. meine Arbeiten über Anthranil²⁾.)

Die früher³⁾ erwähnte Bildung von Di-*o*-nitrostilbendicarbonsäure bei der Einwirkung von verdünntem Alkali auf *o*-Nitromandelsäurenitril findet nur in geringem Maasse statt. Das Hauptproduct der Reaction ist *o*-Nitrosobenzoësäure, welche mit jener Substanz in den Lösungsverhältnissen und Eigenschaften viele Aehnlichkeiten hat. Ganz glatt erfolgt die Bildung der Nitrososäure durch Lösen des Nitrils in alkoholischem Ammoniak. Die Reaction verläuft in der Weise, dass die Blausäure losgelöst wird und ein Sauerstoffatom in die Aldehydgruppe eintritt:



¹⁾ Die von Auwers (Ann. d. Chem. 332, 159) eingehend studirte Umlagerung von Acylgruppen kommt für den vorliegenden Fall nicht in Betracht. Ausserdem ergibt sich die Richtigkeit der angenommenen Constitution aus der Farbenreaction des Dioxindols und Benzoyldioxindols mit Barytlösung; die Erscheinung ist das Analogon des bei alkalischen Isatinlösungen bekannten Farbenwechsels und wird näher untersucht, da ich das *N*-Natriumsalz des Isatins isolirt habe.

²⁾ Ann. d. Chem. 324, 134; diese Berichte 36, 2762, 4178 [1903]; Journ. für prakt. Chem. 70, 516.

³⁾ Diese Berichte 34, 948 [1901].

Die Umlagerung ist also die gleiche, wie bei der von Ciamician und Silber ¹⁾ unter der Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine alkoholische Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd constatirten Reaction, vergl. auch Sachs und Hilpert ¹⁾.

Die *o*-Nitrosobenzoësäure lässt sich mit Alkohol und Mineralsäure nicht esterificiren, leicht dagegen durch Behandeln der sodaalkalischen Lösung mit Dimethylsulfat, und die erhaltene Verbindung erwies sich als identisch mit der von den genannten Autoren ²⁾ dargestellten Substanz.

Experimenteller Theil.

(Nach Versuchen von Heinrich G. Mayer.)

Bezüglich der Darstellung des *o*-Nitromandelsäurenitrils ³⁾ ist zu bemerken, dass die Ausbeute durch Anwendung eines mässigen Ueberschusses von Cyankaliumlösung in der angegebenen Concentration verbessert werden kann. Es konnten so 91 g reine Substanz aus 100 g *o*-Nitrobenzaldehyd erhalten werden.

o-Nitro-Acetylmandelsäurenitril wurde dargestellt durch Kochen des Nitrils mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat während einiger Stunden und Behandeln mit Wasser. Hellbraunes, allmählich erstarrendes Oel. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich und krystallisirt aus Chloroform auf Zusatz von Ligroïn farblos. Schmp. 52°. Dieselbe Substanz entsteht auf Zugabe von Acetylchlorid zur Pyridinlösung und lässt sich nach mehrstündigem Stehen durch Wasser und verdünnte Salzsäure isoliren.

0.1937 g Sbst.: 21.5 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{10}H_9O_4N_2$. Ber. N 12.75. Gef. N 12.72.

o-Nitro-Benzoylmandelsäurenitril.

Die Verbindung wurde in analoger Weise durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die abgekühlte Lösung des Nitrils in Pyridin dargestellt. Nach Entfernung des Pyridins mit Wasser und verdünnter Salzsäure wurde das Benzoylproduct krystallinisch erhalten und liess sich leicht durch Krystallisation aus absolutem Alkohol in farblosen, sternförmig verwachsenen Stäbchen erhalten. Schmp. 90—91°.

0.1988 g Sbst.: 17.2 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{15}H_{10}O_4N_2$. Ber. N 9.95. Gef. N 10.00.

Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit sehr geringer Rothfärbung und ist in Aether, Aceton, Benzol und Chloroform in der Kälte leicht löslich, schwer in Ligroïn. Im Gegensatz

¹⁾ Diese Berichte 37, 3428 [1904].

²⁾ Diese Berichte 34, 2040 [1901].

³⁾ Diese Berichte 37, 948 [1904].

zum *o*-Nitromandelsäurenitril wird die Verbindung durch Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht verseift; durch 10-procentige Natronlauge findet in der Wärme allmähliche Lösung statt, die aber von starker Bräunung begleitet ist. Etwas besseren Erfolg hatte die Einwirkung von alkoholischem Kali. Beim Kochen war nach 5 Minuten die Verseifung eingetreten und es resultirte nach dem Versetzen mit Wasser und Wegkochen des Alkohols beim Ansäuern eine granbraun gefärbte Säure. Zur Reinigung wurde in Aceton gelöst und fractionirt mit Ligroïn gefällt; es wurden so kurze, fast farblose, zugespitzte Krystalle vom Schmp. 230° erhalten. Von einer näheren Untersuchung wurde der geringen Ausbeute wegen abgesehen.

o-Nitro-Benzoylmandelsäureamid.

2 g des benzoylirten Nitrils wurden in die sechsfache Menge concentrirter Schwefelsäure eingetragen und nach erfolgter Lösung noch 4 Stunden stehen gelassen; längeres Verweilen ist schädlich. Das durch Eiswasser isolirte und mit Sodalösung behandelte Amid wurde in wenig Chloroform gelöst und mit dem doppelten Volumen Ligroïn versetzt, worauf farblose Nadeln vom Schmp. 128° krystal-lisirten.

0.1686 g Sbst.: 0.3692 g CO₂, 0.0629g H₂O. — 0.1398 g Sbst.: 11.3 cem N (19°, 754 mm).

C₁₅H₁₂O₅N₂. Ber. C 59.96, H 4.04, N 9.35.

Gef. » 59.72, » 4.17, » 9.32.

In heissem Wasser ist die Verbindung leicht löslich und krystal-lisirt beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln. Aceton, Alkohol und Eisessig lösen leicht in der Kälte, Benzol in der Wärme. In Aether und Ligroïn ist die Substanz schwer löslich. Die Verseifung zur benzoylirten *o*-Nitromandelsäure gelang nicht, da hierbei stets Benzoësäure abgespalten wurde.

o-Nitro-Benzoylmandelsäureäthylester.

10 g *o*-Nitro-Benzoylmandelsäurenitril wurden mit 30 g absolutem Alkohol versetzt und in das mit Eis gekühlte Gemisch trocknes Salz-säuregas bis zur Sättigung eingeleitet, wodurch das Nitril allmählich in Lösung ging. Nach eintägigem Stehen hatte sich eine reichliche Menge farbloser Krystalle abgeschieden. Dieselben wurden direct mit Wasser behandelt, wobei sich ein allmählich erstarrendes Oel bildete, welches ein Gemisch zweier Substanzen war. Zur Trennung derselben wurde das Product in Benzol gelöst und mit dem doppelten Volumen Ligroïn versetzt. Die nach eintägigem Stehen filtrirten Krystalle erwiesen sich nach wiederholter Krystallisation als das vorhin beschriebene *o*-Nitro-Benzoylmandelsäureamid. Die Mutterlauge schied

auf Zusatz von mehr Ligroïn nach mehrtägigem Stehen noch 6.5 g einer farblosen Substanz ab, die nach wiederholtem Krystallisiren aus 96-procentigem Alkohol bei 72° schmolz und *o*-Nitro-Benzoylmandelsäureester war.

0.2655 g Sbst.: 10.3 ccm N (22°, 759 mm).

$C_{17}H_{15}O_6N$. Ber. N 4.26. Gef. N 4.39.

Die Verbindung wird in grossen, gut ausgebildeten Krystallen durch Lösen in Aether und Zusatz von Ligroïn gewonnen. In anderen Solventien ist sie leicht löslich. Bei Verseifungsversuchen wurde die Abspaltung von Benzoësäure constatirt.

Monobenzoyldioxindol.

Ein Theil *o*-Nitro-Benzoylmandelsäureester wurde in so viel Alkohol gelöst, dass auf Zugabe von drei Theilen Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure keine Fällung stattfand. Da in der Kälte eine Einwirkung nicht erfolgte, wurde die Lösung drei Stunden auf 65° erwärmt und nach dem Abkühlen mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich farblose Krystalle gebildet, welche aus Alkohol umgelöst wurden. Die Verbindung zeigte den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Benzoyldioxindols und erwies sich als identisch mit der beschriebenen Substanz.

Unter denselben Bedingungen wird auch das *o*-Nitro-Benzoylmandelsäureamid in Benzoyldioxindol übergeführt.

0.2290 g Sbst.: 11.3 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$. Ber. N 5.53. Gef. N 5.59.

Die Verbindung kann mit überschüssigem Benzoylchlorid längere Zeit auf Wasserbadtemperatur erhitzt werden, ohne dass eine Veränderung erfolgt. Selbst bei 150° findet nur allmählich Einwirkung statt, die zur Bildung dunkler, theeriger Producte führt.

o-Nitrosobenzoësäure.

Wird das *o*-Nitromandelsäurenitril in der vierfachen Menge alkoholischen Ammoniaks gelöst, so scheiden sich bei eintägigem Stehen grünliche Krystalle in einer Menge von 95 pCt. des angewandten Materials aus, welche das Ammoniumsalz der *o*-Nitrosobenzoësäure sind. Die durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene Verbindung wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt und zeigte die von E. Fischer ¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

0.2257 g Sbst.: 18.2 ccm N (20.5°, 750 mm).

$C_7H_5O_3N$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.18.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2064 [1896].

Durch Reduction mit salzsaurer Zinnchlorürlösung oder Schwefelnatrium wird sie sehr leicht in Anthranilsäure übergeführt, durch Erwärmen mit alkalischer Permanganatlösung zu *o*-Nitrobenzoësäure oxydirt.

o-Nitrosobenzoësäuremethylester.

Derselbe wurde zur Charakterisirung dargestellt und lässt sich ausser nach der beschriebenen Methode auch in folgender Weise erhalten.

2 g *o*-Nitrosobenzoësäure wurden in der 20-fachen Menge Wasser und Soda gelöst und mit 2 g Dimethylsulfat bis zur Zersetzung desselben geführt, wobei die Flüssigkeit schwach alkalisch gehalten wurde. Es wurden so 1.7 g Ester erhalten. Derselbe krystallisirte in farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 152–153° und zeigte die Eigenschaften der beschriebenen Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst mit orangerother Farbe. Durch Reduction geht die Verbindung in Anthranilsäuremethylester über.

0.2096 g Sbst.: 15.8 ccm N (20°, 759 mm).

C₈H₇O₃N. Ber. N 8.56. Gef. N 8.61

370. Gustav Heller: Ueber eine neue Reduktionsstufe der Nitrogruppe.

[Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 23. Juni 1906.)

Der Weg, welcher von den Nitroverbindungen durch Reduction zu den Amidoderivaten führt, ist bekanntlich in mehrere Abschnitte zerlegt worden, und es hat sich gezeigt, dass unter günstigen Bedingungen Nitroso- und Hydroxylamin-Verbindungen als Zwischenproducte auftreten können. Die Loslösung eines Sauerstoffatoms ist aber offenbar nicht die erste Reaction, welche unter der Einwirkung der reducirenden Agentien erfolgt, sondern es lagern sich zunächst zwei Wasserstoffatome an, $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \llcorner \\ \text{O} \end{smallmatrix} \longrightarrow -\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \llcorner \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, und aus diesem Dihydroxylaminderivat entsteht dann durch Wasserabspaltung die Nitrosogruppe. In einem bisher nur allein geprüften Falle hat sich nun ein intermediäres Product isoliren lassen und sich in der Form eines mineralsauren Salzes als recht beständig erwiesen. Das *o*-Nitromandelsäurenitril giebt bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte eine Verbindung, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung in verdünnter Salzsäure löst und durch