

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 des selben gerührt, wobei die Flüssigkeit schwach alkalisch gehalten wurde. Es wurden so 1.7 g Ester erhalten. Derselbe krystallisierte in farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 152–153° und zeigte die Eigenschaften der beschriebenen Substanz. Concentrirtre 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 Reductionsstufe der Nitrogruppe.

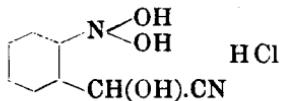
[Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 23. Juni 1906.)

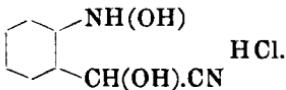
Der Weg, welcher von den Nitroverbindungen durch Reduction zu den Amidoderivaten führt, ist bekanntlich in mehrere Abschnitte zerlegt worden, und es hat sich gezeigt, dass unter günstigen Bedingungen Nitroso- und Hydroxylamin-Verbindungen als Zwischenprodukte auftreten können. Die Loslösung eines Sauerstoffatoms ist aber offenbar nicht die erste Reaction, welche unter der Einwirkung der reducirenden Agentien erfolgt, sondern es lagern sich zunächst zwei Wasserstoffatome an, $\text{—N} \equiv \text{O} \longrightarrow \text{—N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \swarrow \\ \searrow \end{smallmatrix}$, 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

rauchende Säure als salzaures Salz abgeschieden wird. Die Analysen schienen zunächst darauf hinzuweisen, dass hier das salzaure Salz des *o*-Dihydroxylaminomandelsäurenitrils von der Formel:



entstanden sei. Aber mit diesem Symbol sind die Reactionen der Substanz nicht vollständig in Einklang zu bringen. Sie verhält sich vielmehr wie ein molekulares Gemenge jener Verbindung mit dem salzauren Salz eines Hydroxylaminomandelsäurenitrils von der Formel:



In welcher Weise diese beiden Substanzen mit einander verbunden sind, kann zunächst nicht bestimmt ausgesagt werden. Ich halte aber eine lose chinhydronartige Zusammenschweissung für am wahrscheinlichsten. Derartige Verbindungen sind ja jetzt bei verschiedenen Körperflassen bekannt; so habe ich gezeigt¹⁾, dass das Isatyd eine molekulare Verbindung von Isatin mit Dioxindol ist und sich wie ein Gemenge von beiden Substanzen verhält. Jedenfalls ist ein fester Zusammenhalt zwischen den beiden Stickstoffatomen, also eine der Azoxygruppierung verwandte Constitution nicht anzunehmen, da sogar in der Kälte die Spaltung der Componenten unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die wässrige Lösung des Salzes erfolgt.

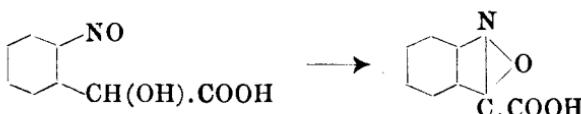
Vielleicht ist die Gruppierung $\text{—N} \begin{matrix} \text{H} \\ | \end{matrix} \text{O} \begin{matrix} \text{HO} \\ | \end{matrix} \text{N—}$ zu berücksichtigen, doch erscheint hier die Verbindungsähigkeit für 2 Moleküle Salzsäure nicht gerechtfertigt. Die Analysenzahlen für dieses Doppelsalz (+ ein Molekül Wasser) geben nur beim Wasserstoff eine nachweisbare Differenz, nämlich einen Mehrgehalt von 0.4 pCt., während bei den übrigen Elementen ein Unterschied nicht nachweisbar ist, und die mit sorgfältig gereinigtem Material wiederholten Analysen gaben Zahlen, welche mit der bevorzugten Auffassung in Uebereinstimmung stehen. Offenbar ist die räumliche Configuration des Moleküls für das Zustandekommen der Verbindung besonders günstig; denn unter denselben Reductionsbedingungen werden bekanntlich andere Substanzen, so auch die nahe verwandte *o*-Nitromandelsäure vollständig reducirt. Dass dieses primäre Reductionsproduct als Base fungirt, kann nicht auffallen; die leichte Umlagerungsfähigkeit der Hydroxylaminverbindungen lässt aber eine Neigung zur Isomerisirung in saurer Lösung erwarten. Diese Tendenz

¹⁾ Diese Berichte 37, 943 [1904].

hat indessen nur die eine Componente, während das Dihydroxylamin-derivat gerade gegen Säuren unempfindlich ist und damit unter geeigneten Bedingungen beim Erwärmen Wasser abspaltet unter Bildung der Nitrosogruppe:

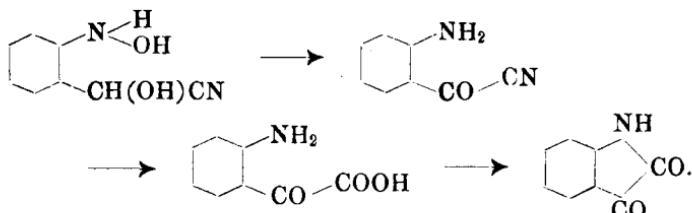


wobei primär nicht einmal die Cyangruppe verseift wird. Da beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure die Carboxylgruppe entsteht, so bildet sich secundär natürlich stets nebenher in geringer Menge das Verseifungsproduct. Hierbei zeigt sich, dass die o-Nitrosomandelsäure unter den Versuchsbedingungen nicht beständig ist, sondern Wasser abspaltet und in eine Säure übergeht, die mit der von Schillinger und Wleügel¹⁾ beschriebenen Anthroxansäure identisch ist:



Die Constitution dieser Verbindung ergiebt sich einerseits aus ihrer Beziehung zum Anthroxanaldehyd, der, wie seine Entdecker angeben, alle typischen Aldehydreaktionen zeigt und mit einer anderen Formulirung nicht in Einklang zu bringen ist. Ferner löst sich die Anthroxansäure schon in kaltem, essigsaurem Natrium, reagirt nicht mit Phenylhydrazin und lässt sich nicht acetylieren; sie wird ferner beim Kochen von verdünntem Alkali nicht verändert und ihre Formel wird auch durch die vorliegende Bildungsweise auf's Beste bestätigt.

Die andere Componente, das Hydroxylaminomandelsäurenitril, geht beim Erhitzen mit Salzsäure in Isatin über, wobei der Sauerstoff vom Stickstoff weg an den orthoständigen Kohlenstoff wandert und dort H(OH) verdrängt, zugleich erfolgt Verseifung und Ringschluss. Die Reaction nimmt also wahrscheinlich folgenden Gang:

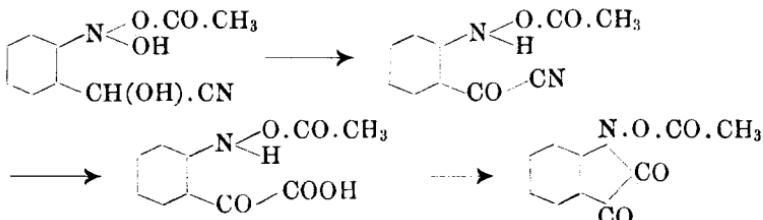


Wie man sieht, bedeutet diese Umsetzung eine starke Abweichung gegenüber den Eigenschaften anderer Hydroxylaminverbindungen, die

¹⁾ Diese Berichte 16, 2224 [1883].

sich bekanntlich leicht zu Amidophenolen umlagern, und ist veranlasst durch die enge Beziehung der beiden Seitenketten zu einander, welche bei derartigen orthoständigen Verbindungen in sehr vielen Fällen — namentlich in der Indigogruppe — nachweisbar ist. Es ist bemerkenswerth, dass das Dihydroxylaminomandelsäurenitril in diesem Falle beständiger ist, und dass die Reactionsschwingung, welche mit der Abspaltung von Wasser und der Bildung der Nitrosogruppe verbunden ist, auf die andere Seitenkette nicht übergreift. Aber auch hier lässt sich die analoge Reaction herbeiführen.

Schüttelt man die Lösung des salzauren Salzes bei Zimmertemperatur mit Essigsäureanhydrid, so erfolgt die Bildung zweier kry stallisirter Substanzen, von denen die eine wieder Isatin ist, während die andere nach ihrem Verhalten als *N*-Acetoxyisatin angesprochen werden muss. (Eine Verbindung von ähnlicher Constitution, das *N*-Methoxyisatin, ist bereits von Reissert¹⁾ dargestellt worden.) Ich glaube den Vorgang folgendermaassen deuten zu müssen. Die Acetylgruppe tritt in eines der am Stickstoff befindlichen Hydroxyle substituierend ein, das Sauerstoffatom der zweiten Hydroxyl-Gruppe wandert an den orthoständigen Kohlenstoff, und gleichzeitig erfolgt Verseifung und Ringschluss:



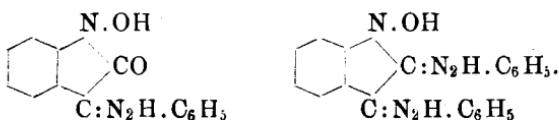
Während also Salzsäure aus dem Dihydroxylaminomandelsäurenitril beim Erwärmen nur Wasser abspaltet und es nicht verseift, bewirkt Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur diese ausserordentliche, mit Verseifung verbundene Reactionsschwingung²⁾. Die Bildung des Isatins ist mit der des Acetoxyisatins verkoppelt, und es überträgt sich die lebhafte Oscillation, die zum Acetoxyisatin führt, auf das Hydroxylaminomandelsäurenitril, ohne dass das Essigsäureanhydrid direct bei der Reaction betheiligt ist.

Die Constitution der als *N*-Acetoxyisatin angesprochenen Verbindung ergibt sich unmittelbar daraus, dass in der Substanz, abweichend vom Isatin, beide Ketongruppen durch Phenylhydrazin nachweisbar sind. Der Analyse zufolge wird hierbei schon bei gewöhn-

¹⁾ Diese Berichte 29, 658 [1896].

²⁾ Vergl. meine Ausführungen Ann. d. Chem. 332, 286 ff.

licher Temperatur die Acetylgruppe abgespalten unter Bildung des Hydrazons und Osazons des *N*-Oxyisatins:



Das Acetoxyisatin ist noch roth gefärbt, etwas weniger lebhaft als Isatin. Durch freies Alkali wird die Verbindung gelöst, wobei ebenfalls die Acetylgruppe sofort abgespalten wird; aber schon aus der Farblosigkeit der beim Ansäuern resultirenden Substanz ergibt sich, dass sie kein *N*-Oxyisatin ist, welches nicht beständig zu sein scheint, sondern sich zu Anthroxansäure umlagert.

Salzaures *o*-Monohydroxylamino- und Dihydroxyl-amino-Mandelsäurenitril.

5 g *o*-Nitromandelsäurenitril wurden in der sechsfachen Menge 33-prozentiger Essigsäure warm gelöst, schnell wieder in Eiswasser abgekühlt und 5 g Zinkstaub allmählich eingerührt, wobei das Nitril sich in fast farblose Flocken verwandelt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde abgesogen, mit verdünnter Essigsäure und Wasser nachgewaschen, dann das noch feuchte Product in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem Filtriren mit rauchender Salzsäure versetzt. Durch starke Kühlung wird die Krystallisation gefördert und das Salz dann nach vorherigem Trocknen bei Zimmertemperatur in derselben Weise aus Wasser und concentrirter Salzsäure umkrystallisiert. Die Verbindung lässt sich so fast farblos in quadratischen Plättchen oder Blättern erhalten, welche nach vorheriger Färbung sich gegen 145° zersetzen. Bei 80° ändert die Substanz ihr Gewicht nicht, bei 105° färbt sie sich bereits stark.

0.1563 g Sbst.: 0.2508 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1513 g Sbst.: 16.4 ccm N (14°, 750 mm) (H.). — 0.2087 g Sbst.: 0.1376 g AgCl (H. G. Meyer).

C₈H₉O₃N₂Cl. Ber. C 44.32, H 4.20, N 12.96, Cl 16.37.

C₁₆H₂₀O₆N₄Cl₂. Ber. » 44.16, » 4.60, » 12.88, » 16.30.

Gef. » 43.76, » 4.81, » 12.74, » 16.30.

Die Substanz wurde ferner, zum Beweise ihrer Einheitlichkeit, in drei Partien fractionirt gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt; die erste und dritte Fraction zeigten nicht nur denselben Stickstoffgehalt, sondern lieferten auch bei der später beschriebenen Acetylierung die Reactionsprodukte quantitativ in denselben Mengen. Die aus dem Salz abgeschiedene Base oxydiert sich an der Luft und wird beim Trocknen violett. Die Lösung der salzauren Verbindung reducirt Gold- und Platin-Chloridlösung nicht; ammoniakalische Silberlösung gibt ein dunkelblaues Salz, welches beim Erwärmen reducirt wird.

Beim Stehenlassen der verdünnten wässrigen Lösung des Salzes scheidet sich allmählich eine hellgraue Substanz ab, welche von den gebräuchlichen Solventien nicht aufgenommen wird und durch Abdissociation der Salzsäure entstanden zu sein scheint.

o-Nitrosomandelsäurenitril.

Das salzaure Salz wird mit der vierfachen Menge Wasser auf dem Wasserbade erhitzt unter allmäßlicher Zugabe derselben Menge concentrirter Salzsäure, so dass in der Hitze zunächst klare Lösung erfolgt. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Nadeln; man lässt dann nach einigen Minuten erkalten, da das Product sich sonst färbt, ohne dass die Ausbeute noch weiter verbessert würde. Erhalten wurden ca. 40 pCt. der angewandten Verbindung. Durch mehrmaliges Umkristallisiren aus heissem Wasser wird die Substanz in farblosen Nadeln erhalten, welche schwach bläulich glänzen und bei 210° schmelzen. Die Substanz krystallisiert ferner aus Alkohol und Benzol, ist leicht löslich in heissem Eisessig, schwerer in Chloroform und kaum in Aether und Ligroin.

0.1742 g Sbst.: 0.0588 g H₂O. — 0.1576 g Sbst.: 23.7 ccm N (15.5°, 740 mm).

C₈H₆O₂N₂. Ber. C 59.26, H 3.70, N 17.28.
Gef. — » 3.75, » 17.10.

Durch verdünnte Natronlauge wird die Verbindung erst beim Kochen unter Verseifung gelöst, wobei Anthroxansäure gebildet wird.

Die Richtigkeit der angenommenen Constitution ergiebt sich aus folgendem Versuch. Eine Probe wurde mit verdünntem Ammoniak und Eisenvitriollösung erwärmt, dann etwas Natronlauge zugesetzt und nochmals erwärmt; das Filtrat wurde dann mit Salzsäure angesäuert und schied nach mässigem Concentriren beim Stehen alsbald Isatyd aus, dessen charakteristische Eigenschaften unverkennbar sind. Es hatte sich also in normaler Weise aus dem Nitrosomandelsäurenitril durch Reduction und Verseifung Dioxindol gebildet, welches durch den Luftsauerstoff in Isatyd übergeht¹⁾). Erwärmte man aber mit Natronlauge und Eisenvitriol, so krystallisiert aus dem angesäuerten Filtrat Isatin aus, da jetzt zuerst Anthroxansäure entsteht, welche bei der Reduction in Isatinsäure übergeht.

Anthroxansäure.

Zur Darstellung derselben wird *o*-Nitrosomandelsäurenitril in concentrirter Salzsäure gelöst und längere Zeit zum schwachen Sieden erhitzt; es beginnt dann nach einiger Zeit die Abscheidung farbloser

¹⁾ Diese Berichte 37, 946 [1904].

Nadeln. Die Säure wird durch Umkristallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten und schmilzt dann bei 200° unter lebhaftem Aufschäumen (Schillinger und Wleügel 190—91°). In den übrigen Eigenschaften war aber vollständige Uebereinstimmung vorhanden. Charakteristisch ist namentlich der Uebergang in Isatinsäure bei der Reduction mit Ammoniak und Eisenvitriol. Beim Kochen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung giebt die Verbindung kein Hydrazon; sie wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht verändert, sondern nur in das Natriumsalz verwandelt.

0.1694 g Sbst.: 0.3622 g CO₂, 0.0493 g H₂O. — 0.1948 g Sbst.: 14.5 ccm N (14.5°, 755 mm).

C₈H₅O₃N. Ber. C 58.89, H 3.07, N 8.59.
Gef. » 58.31, » 3.23, » 8.68.

Die zweite Componente, das salzaure *o*-Hydroxylaminomandel-säurenitril, bildet beim Erhitzen mit Salzsäure Isatin, welches durch Concentriren der Mutterlauge gewonnen werden kann.

Acetylierung des salzauren Salzes.

5 g der Verbindung werden mit 50 g Wasser versetzt und mit 5 g Essigsäureanhydrid geschüttelt, welches sofort gelöst wird. Die Flüssigkeit färbt sich roth und sondert rasch das *N*-Acetoxyisatin in Krystallen aus, welche unter dem Mikroskop als flache einheitliche Nadeln erscheinen. Diese wurden nach 10 Minuten abfiltrirt und davon 1.96 g erhalten = 87 pCt. der nach der Theorie verlangten Menge. Nach dem Trocknen wurde die Substanz aus Benzol krystallisiert, aus dem sie beim Erkalten in orangerothen Platten vom Schmp. 151—152° sich ausscheidet. Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform, Aceton, etwas schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroin und Wasser; sie giebt die Indopheninreaction.

0.1665 g Sbst.: 0.3540 g CO₂, 0.0503 g H₂O. — 0.189 g Sbst.: 11.5 ccm N (13°, 741 mm).

C₁₀H₇O₄N. Ber. C 58.54, H 3.41, N 6.83.
Gef. » 57.99, » 3.36, » 7.0.

Die Acetylverbindung löst sich in wenig Alkali mit violettrother, in mehr mit gelber Farbe, und diese Lösung verblasst in kurzer Zeit fast vollständig. Säuert man jetzt an, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst wieder violett und auf Zugabe von mehr Säure fallen feine, farblose Nadeln aus, welche aus Wasser umkristallisiert wurden und Anthroxansäure sind.

Das gebildete Isatin wurde zur Identificirung mit Choroform ausgezogen, um geringe Mengen Acetoxyisatin zu entfernen, aus heissem Wasser umkristallisiert und war dann rein.

0.1666 g Sbst.: 13.6 ccm N (14°, 757 mm).

$C_8H_5O_2N$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.57.

Seine Menge betrug 97 pCt. der Theorie.

N-Oxyisatinphenylhydrazon.

1 g Acetoxyisatin wird mit 20 g Alkohol übergossen; auf Zusatz von Phenylhydrazin erfolgt klare Lösung und beim Stehen nach einiger Zeit Krystallisation von gelbgrünen Blättern, welche von den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen werden. Die Substanz wurde deshalb noch mit Alkohol ausgekocht und erwies sich als Hydrazon, aus dem die Acetylgruppe abgespalten war, wofür auch die Löslichkeit in verdünntem Alkali spricht. Schmp. 220°.

0.165 g Sbst.: 0.3974 g CO_2 , 0.0664 g H_2O . — 0.1294 g Sbst.: 18.7 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 66.40, H 4.35, N 16.6.

Gef. » 65.70, » 4.47, » 16.6.

Wird Acetoxyisatin mit der zwanzigfachen Menge Alkohol und überschüssigem Phenylhydrazin eine Stunde erhitzt, so bleibt die Lösung klar und nach dem Erkalten krystallisiren langsam feine gelbe Nadeln aus. Sie sind durchgängig leicht löslich und krystallisiren aus Chloroform auf Zusatz von Ligroin. Schmp. 169°.

0.1026 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{20}H_{17}ON_5$. Ber. N 20.41. Gef. 20.03.

Weitere Versuche in dieser Richtung bleiben vorbehalten.

371. W. Borsche und W. Lange: Ueber Thioborneol und einige andere schwefelhaltige Derivate des Camphans.

[Aus dem allgemeinen chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 25. Juni 1906.)

Vor einiger Zeit haben wir gemeinsam an dieser Stelle über Gewinnung und Eigenschaften der Hexahydrobenzolsulfosäure und des Hexahydrothiophenols berichtet und weitere Veröffentlichungen über alicyclische Schwefelverbindungen in Aussicht gestellt. Wir haben unsere Versuche inzwischen in der früher angedeuteten Richtung weitergeführt und mit Hilfe des von uns ausgearbeiteten Verfahrens zunächst eine Anzahl schwefelhaltiger Verbindungen der Camphangruppe dargestellt, die wir im Folgenden beschreiben wollen.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente uns wieder, wie bei der Darstellung der Cyclohexanderivate, der chlorsubstituierte