

127. S. Gabriel und Wilh. Gerhard: Derivate einiger
o-Nitro-Ketone.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 1. April 1921.)

I. *o*-Nitro-acetophenon

wird nach Gevekoht¹⁾ aus *o*-Nitrobenzoyl-malonester durch Kochen mit Schwefelsäure und Wasser als ein bei —20° noch nicht erstarrendes Öl erhalten. Wir fanden aber, daß bei Anwendung reinen, über das Kaliumsalz gereinigten Esters das Produkt beim Abkühlen erstarrt und dann nach dem Abpressen aus etwa 1/2 Tl. Alkohol in Krystallen vom Schmp. 28—29° anschließt. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der Theorie.

Versetzt man eine warme Lösung des Nitro-ketons in Eisessig mit Brom so lange, bis dessen Färbung bestehen bleibt, so scheidet Wasser einen Krystallbrei ab, der aus heißem Alkohol in rhombischen Tafeln und Blättchen vom Schmp. 84—85° anschließt und aus *o*-Dibrom-*o*-nitro-acetophenon, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCHBr}_2$, besteht:

0.1545 g Sbst.: 0.1755 g Br.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_3\text{Br}_2$. Ber. Br 49.53. Gef. Br 48.34.

Die analoge Chlorverbindung hat Gevekoht beschrieben.

Um in dem schon bekannten *o*-Brom-nitroacetophenon (Schmp. 55—56°) das Halogen durch die Aminogruppe zu ersetzen und das entstehende *o*-Nitro-*o*-amino-acetophenon bezüglich seiner Beständigkeit mit dem leicht veränderlichen *o*-Amino-acetophenon zu vergleichen, wurden zu einer heißen Lösung von 15 g Brom-nitroacetophenon in 60 ccm Aceton allmählich 12 g Phthalimidkalium unter Schütteln gegeben und die rötliche Flüssigkeit 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird filtriert, der Filterrückstand mit Wasser vom Bromkalium und mit Alkohol von gefärbten Verunreinigungen befreit. Aus Eisessig gewinnt man in feinen Krystallnadeln vom Schmp. 204—205° das erwartete

o-Phthalimido-*o*-nitro-acetophenon,
 $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)$

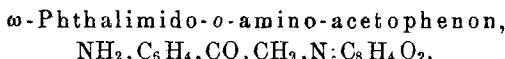
0.1503 g Sbst.: 0.3422 g CO_2 , 0.0467 g H_2O . — 0.1526 g Sbst.: 12 ccm N (17°, 767 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$: Ber. C 61.93, H 3.22, N 9.03.
 Gef. ▶ 62.10, ▶ 3.48, ▶ 9.15.

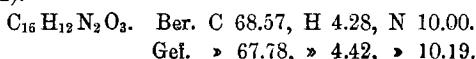
Eine Abspaltung des Phthalylrestes durch Kochen oder stärkeres Erhitzen im Rohr mit Salzsäure oder einer Mischung von Salzsäure

¹⁾ Beilstein [3. Aufl.] III, 122.

und Eisessig war ohne tiefere Zersetzung nicht zu erzielen. Es wurde daher zunächst die Nitrogruppe zur Amidogruppe reduziert und dann erst der Säurerest abgespalten. Zu dem Ende bringt man 1 g Phthalylkörper in 10 ccm heißem Eisessig mit einer Lösung von 2.5 g kryst. Zinnchlorür in 3 ccm rauchender Salzsäure zusammen; die Mischung schäumt auf, wird gelb und läßt auf Zusatz von 25 ccm heißem Wasser ein citronengelbes Krystallpulver ausfallen, das aus Rhomboedern resp. rhombischen Tafeln besteht und bei 201—202° schmilzt; die Substanz ist



0.1463 g Sbst.: 0.3637 g CO_2 , 0.0578 g H_2O . — 0.1664 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 758 mm).



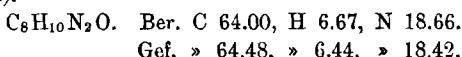
Die Substanz löst sich momentan in starker Salzsäure, aus der sie bald als farbloses Chlorhydrat in rhombischen Krystallen vom Schmp. 240—241° ausfällt; dies geht durch wenig Wasser in Lösung, durch weiteren Wasserzusatz fällt die ursprüngliche gelbe Substanz wieder aus.

Zur Abspaltung des Phthalylrestes kocht man den Körper (2.5 g) mit 25 ccm starker Salzsäure 1½ Stdn. am Rückflußkühler, filtriert nach dem Erkalten und dampft das Filtrat ein. Das hinterbleibende Chlorhydrat krystallisiert man aus kochendem 96-proz. Alkohol um. Die wäßrige Lösung des Salzes erstarrt auf Zusatz von Ammoniak zu einem Brei salmiakähnlicher Krystalle, die sich an der Luft allmählich rosa färben, auf dem Wasserbade auch im Vakuum bei 100° tief violett werden und unscharf bei etwa 123—128° unter Dunkelfärbung zu schmelzen beginnen.

Ihre Analysen stimmen auf

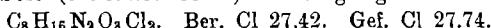


0.1411 g Sbst.: 0.3343 g CO_2 , 0.0814 g H_2O . — 0.1496 g Sbst.: 23.7 ccm N (17°, 761.7 mm).



Verdunstet man die salzaure Lösung der Base im Vakuum und kristallisiert den Rückstand aus Eisessig um, so gewinnt man mikroskopische Nadelchen, die bei 197—198° unter Dunkelfärbung und Schäumen schmelzen und das Chlorhydrat, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} \cdot 2 \text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$, darstellen.

0.1158 g Sbst. (exsiccatorgetrocknet): 0.1299 g AgCl.



II. *o*-Nitrobenzoyl-essigester

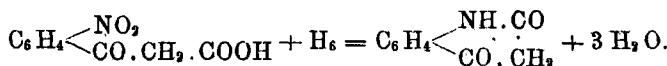
soll nach E. R. Needham und W. H. Perkin jun.¹⁾ ein bei -10° harzig erstarrndes Öl sein. Rein stellt es, wie wir fanden, eine kry-stallisierte, bei $35-36^{\circ}$ schmelzende Substanz dar, die man leicht erhält, wenn man die Darstellungsweise in folgender Weise abändert: 36 g Kaliumsalz des *o*-Nitrobenzoyl-acetessigesters, das aus etwa der 13-fachen Menge Alkohol umkristallisiert ist, werden mit 13 g Sal-miak, 200 ccm Wasser und 20 ccm Ammoniak auf dem Wasserbad fast völlig eingedunstet. Der rotbraune Rückstand gibt mit Wasser ein braunes Öl, das man ausäthert, mit verdünnter Kalilauge löst, worauf mit mehr Kalilauge das Kaliumsalz des *o*-Nitrobenzoyl-essigesters (gelber Krystallbrei) ausfällt. Nach dem Trocknen auf Ton und Um-kristallisieren aus 200 ccm siedendem Alkohol bildet es feine, gelbe Nadeln (ca. 8.5 g). Ihre wässrige Lösung reagiert stark alkalisch und wird im Gegensatz zu der neutralen Lösung der Kaliumsalze des *o*-Nitrobenzoyl-malonesters und *o*-Nitrobenzoyl-acetessigesters durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Diese Fällung erstarrt zu Krystallen, die aus wenig Alkohol in Nadelchen vom Schmp. $35-36^{\circ}$ anschießen und aus *o*-Nitrobenzoyl-essigester, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO.CH}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, bestehen.

0.1554 g Sbst.: 0.3193 g CO_2 , 0.0683 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5$. Ber. C 55.71, H 4.64.

Gef. -> 56.04, • 4.91.

o-Nitrobenzoyl-essigester wurde auch gelegentlich bei unvoll-ständiger Verseifung des *o*-Nitrobenzoyl-malonesters mit Alkali er-halten und entsteht auch, wenn man *o*-Nitrobenzoyl-essigsäure²⁾ mit Alkohol und Chlorwasserstoff verestert. Man erhält die letzt-genannte Säure auch, wenn man *o*-Nitrobenzoyl-malonester (10 g) mit 20 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 10 Min. erwärmt und die Lösung in Eisbrei gießt; im Vakuum destilliert, zerfällt sie glatt in Kohlensäure und *o*-Nitro-acetophenon. Wird Nitroben-zoyl-essigsäure (1 Mol.) und Eisenvitriol (6 Mol.) mit Ammoniak über-sättigt, erwärmt und die vom Eisenoxyd abfiltrierte Lösung mit Essig-säure versetzt, so fällt 2.4-Dioxy-chinolin aus, das wie folgt, ent-standen ist:



Beim Zusammenbringen von Brom und Nitrobenzoyl-essigsäure in Benzol entsteht unter gelindem Erwärmen eine klare Lösung, aus der

¹⁾ C. 1904, I 724. ²⁾ Needham und Perkin, a. a. O.

bald *o*-Nitrobenzoyl-brom-essigsäure, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCHBrCO}_2\text{H}$, als Krystallpulver ausfällt.

0.1529 g Sbst.: 0.0982 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{BrNO}_5$. Ber. Br 27.77. Gef. Br 27.34.

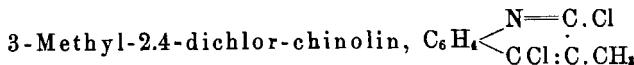
Die bromierte Säure löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und schmilzt bei 94—95° unter Schäumen. Ihr Staub reizt heftig die Schleimhäute.

Zur Methylierung wurden 10 g Kaliumsalz des Nitrobenzoyl-essigesters mit 50 ccm Aceton und 5 ccm Jodmethyl am Rückflußkühler gekocht, bis die Gelbfärbung verschwunden und ein farbloser Bodensatz von Jodkalium entstanden war. Die eingedampfte Flüssigkeit gab einen Sirup, der sich fast völlig in Kalilauge löste und durch Alkaliüberschuß ein rotgelbes Öl lieferte, welches offenbar das Kaliumsalz des erwarteten *o*-*o*-Nitrobenzoyl-propionesters, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, darstellte, aber nicht krystallisierte. Das daraus wieder abgeschiedene Öl (9 g) wurde allmählich in 36 ccm heiße Jodwasserstoffsäure eingetragen und die auftretende Bräunung mit Jodphosphonium beseitigt. Die fast farblose Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei (7.5 g). Er löst sich nach dem Absaugen in wenig Wasser; daraus scheiden sich beim Erwärmen und Verdünnen farblose Nadelchen aus, die noch nicht bei 270° schmelzen, sich in Alkalilauge und Ammoniak und heißer Soda lösen, daraus durch Säuren wieder ausfallen und mit Salzsäure ein durch Wasser spaltbares Salz geben. Die Substanz ist



0.1478 g Sbst.: 0.3689 g CO_2 , 0.0690 g H_2O . — 0.1553 g Sbst.: 11.5 ccm N (15°, 755 mm).

Durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (2 g) gibt die Substanz (1.5 g) unter Aufschäumen eine klare Lösung; sie wird in Wasser gegossen und mit Dampf destilliert; dabei geht sehr langsam eine chinolin-ähnlich riechende Substanz über, die bereits im Kühlrohr erstarrt und bei 83—84° schmilzt. Sie ist das erwartete



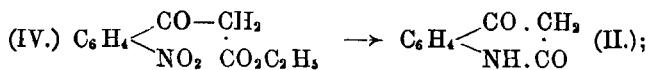
0.1542 g Sbst.: 0.2097 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{N}$. Ber. Cl 33.50. Gef. Cl 33.62.

III. Reduktion von *o*-Nitrobenzoyl-acetessigester und *o*-Nitrobenzoyl-aceton.

Unterwirft man den Nitrobenzoyl-acetessigester der Reduktion, indem man ihn oder sein Natriumsalz (4 g) mit 16 ccm Jodwasser-

stoffssäure (Sdp. 127°) und 1.5 g rotem Phosphor $\frac{3}{4}$ Stdn. am Rückflußkühler kocht, so entsteht eine krystallinische Masse; nach dem Erkalten abfiltriert und auf Ton gestrichen gibt sie an kochendes Wasser ein Jodhydrat (A) ab, während ein Rückstand (B) hinterbleibt. Aus (A) läßt sich durch Fällen mit Natriumacetat und Umkrystallisieren aus 50-proz. Essigsäure 4-Oxy-chinaldin (I.) gewinnen, während aus (B) durch Ausziehen mit heißer Sodalösung und Fällen derselben mit Essigsäure 2.4-Dioxy-chinolin (II.) erhalten wird. Demnach hat der Nitrobenzoyl-acetessigester teils die Carboxäthylgruppe, teils die Acetylgruppe verloren, so daß als Zwischenprodukte Nitrobenzoyl-aceton (III.) resp. Nitrobenzoyl-essigester (IV.) anzunehmen wären, aus welchen dann 4-Oxy-chinaldin (I.) resp. 2.4-Dioxy-chinolin (II.) hervorgehen:



Als nunmehr fertiges *o*-Nitrobenzoyl-aceton (III.) der Reduktion unterworfen wurde, entstand dagegen, wie aus Folgendem ersichtlich, nicht 4-Oxy-chinaldin (I.), sondern ein anderes Produkt.

3 g Nitrobenzoyl-aceton wurden allmählich in 12 ccm heiße Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) eingetragen, die mit 1 g rotem Phosphor versetzt war, und 10 Minuten gekocht. Alsdann wurde mit etwas Jodphosphonium entfärbt. Beim Erkalten entstand ein Krystallbrei. Er wurde abgesogen, in salzsäurehaltigem heißem Wasser gelöst, vom Phosphor abfiltriert und mit Kaliumacetat versetzt, wonach sich Krystalle abschieden. Um sie von Spuren Halogenen zu befreien, löste man sie in verdünntem Ammoniak und fügte zur heißen Lösung stark verdünnte Essigsäure. Dabei schieden sich mikroskopische Stäbchen ab, die bei 247—248° unter Dunkelfärbung und Schäumen schmolzen, in siedendem Wasser und Alkohol nur spurenweise löslich waren, von etwa 25 Tln. 50-proz. siedender Essigsäure, leicht von Ammoniak und fixem Alkali gelöst wurden, sich an der Luft allmählich rötlich bis bläulich färbten und Fehlingsche Lösung nicht reduzierten. Ihre Analysen ergaben:

0.1684 g Sbst.: 0.4247 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.1583 g Sbst.: 0.4000 g CO₂, 0.0784 g H₂O. — 0.1257 g Sbst.: 8.6 ccm N (15.5°, 758 mm). — 0.1607 g Sbst.: 10.9 ccm N (16.5°, 763.5 mm).

C₁₀H₉NO₂. Ber. C 68.60, H 5.10, N 8.01.
Gef. > 68.77, 68.92. > 5.24, 5.19, > 8.01, 7.96.

Die Substanz hat also die Formel $C_{10}H_9NO_2$, d. h. ein Atom Sauerstoff mehr als das vermutete Oxy-chinaldin $C_{10}H_9NO^1$.

Das Chlorhydrat, das aus der Lösung durch überschüssige Salzsäure in feinen Nadelchen fällt, enthielt nach dem Trocknen über Chlorcalcium 1 Mol. H_2O .

0.1696 g Sbst.: 0.1100 g AgCl.

$C_{10}H_9NO_2$, HCl + H_2O . Ber. Cl 15.46. Gef. Cl 15.87.

Es löst sich in wenig Wasser, scheidet dann die freie Base aus, die durch etwas Salzsäure wieder in Lösung geht.

Das Chloroplatinat bildet flache Nadeln und Rhomben.

Das Jodhydrat, $C_{10}H_9NO_2$, HJ + H_2O , farblose Krystalle; es ergaben 0.2019 g Sbst.: 0.1464 g AgJ.

$C_{10}H_9NO_2$, HJ + H_2O . Ber. J 39.57. Gef. J 39.12.

In noch besserer Ausbeute erhält man die Base durch Reduktion des Nitro-diketons mit Zinncchlorür: Zu dem Ende trägt man 20 g *o*-Nitrobenzoyl-aceton in eine Lösung von 50 g kryst. Zinncchlorür in 100 ccm rauchender Salzsäure portionsweise unter Schütteln ein, wobei unter freiwilliger Erwärmung vorübergehend eine tiefgelbe Lösung entsteht, die man zweckmäßig zwischen 65—70° erhält und die bald zu einem Krystallbrei (A) erstarrt. Dieser wird abgesogen, in heißem Wasser gelöst und mit Ammoniak übersättigt, von dem schleimigen Niederschlag abfiltriert und nun heiß mit verd. Essigsäure angesäuert, wobei die Base (11 g) krystallinisch ausfällt.

Das Salz (A) gibt, nach dem Auswaschen mit rauchender Salzsäure und Aufstreichen auf Ton in Aceton gelöst und bis zur Trübung mit warmem Essigester versetzt, rhomboederähnliche Krystalle des oben beschriebenen Chlorhydrats $C_{10}H_9NO_2$, HCl + H_2O .

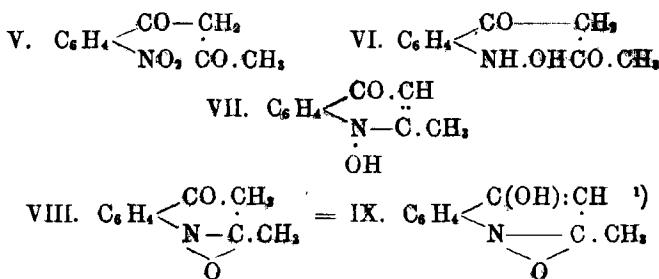
Was Entstehung und Bau der Base $C_{10}H_9NO_2$ angeht, so liegt es nahe, anzunehmen, daß bei der Reduktion des Nitro-diketons (V.) durch Jodwasserstoff oder Zinncchlorür zunächst die entsprechende Hydroxylaminoverbindung (VI.) entstanden ist; aus ihr ist dann $1H_2O$ ausgetreten unter Ringschluß und Bildung eines Körpers von der Konstitution VII. oder VIII. (resp. IX.).

¹⁾ Die Reduktion des *o*-Nitro-acetophenons, $NO_2.C_6H_4.CO.CH_3$, durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor verläuft dagegen normal und ergibt

o-Amino-acetophenon-Jodhydrat, $NH_3.C_6H_4.CO.CH_3$, HJ, in farblosen Nadeln:

0.3291 g Sbst.: 0.2926 g AgJ.

$C_8H_{10}NOJ$. Ber. 48.28. Gef. 48.06.

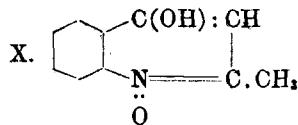


Die saure Natur des Körpers kommt in beiden Formeln VII. und IX. durch das Hydroxyl zum Ausdruck. Eine endgültige Entscheidung zwischen ihnen ist nicht getroffen; wir bevorzugen vorläufig die letztere, nach welcher ein

4-Oxy-chinaldin-oxyd

vorliegt. Dementsprechend sind die weiter unten beschriebenen Abkömmlinge unter Vorbehalt formuliert und benannt.

Es bleibe dahingestellt, ob man den Stickstoff als fünfwertig annehmen und die Formel IX. in



ändern will: die Bezeichnung bliebe dann die gleiche.

Daß die Base in naher Beziehung zum 4-Oxy-chinaldin (Schmp. 231°) steht, zeigt sich einerseits darin, daß sie in dieses beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf 200° übergeführt wurde, andererseits darin, daß sie beim Kochen mit Phosphortrichlorid 4-Chlor-chinaldin ergab, das als Pikrat vom Schmp. 175–176° charakterisiert wurde.

Hierzu sei ergänzend bemerkt, daß das 4-Chlor-chinaldin vom Schmp. 42–43° 1 Mol. H₂O enthält:

0.2089 g Sbst. (lufttrocken): 0.1577 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NCl} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. 18.11. Gef. 18.66.

Dies Hydrat zerfließt bereits im Exsiccator über Schwefelsäure unter Wasserabgabe zu einem Öl, das beim Anrühren mit Wasser wieder erstarrt.

¹⁾ Über ähnliche Reduktionen zu Hydroxylamin-Derivaten unter nachfolgendem Ringschluß vgl. u. a. S. Gabriel, B. 86, 577 [1908]; G. Heller u. Wunderlich, B. 47, 2889 [1914]; P. Friedländer, ebenda, 3869; E. Bamberger u. Pyman, B. 42, 2297 [1909]; B. 51, 613 [1918]; s. auch A. Reißert, B. 29, 639 [1896].

Daß sich die Chlorbase, die zuerst aus 4-Oxy-chinaldin und Phosphoroxychlorid bereitet worden ist, auch aus dem um 10 reicherem Körper $C_{10}H_9NO_2$, und Phosphortrichlorid entsteht, ist der reduzierenden Wirkung des Trichlorids zuzuschreiben, denn bei Anwendung von Oxychlorid tritt sie nur spurenweise auf.

Derivate der Oxybase $C_{10}H_9NO_2$.

Die alkalische Lösung der Base wird durch überschüssige Kalilauge schleimig gefällt, gibt dagegen mit überschüssiger Natronlauge ein Natriumsalz in schuppigen Blättern, das sich in Wasser mäßig löst und daraus umkristallisiert werden kann; lufttrocken entspricht es etwa der Formel $C_{10}H_8NaNO_2 + 7H_2O$ und wird bei 100° wasserfrei.

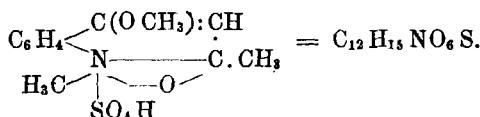
1.0525 g Sbst.: 0.4194 g H_2O ; 0.6800 g Sbst.: 0.2721 g H_2O .

$C_{10}H_8NaNO_2 + 7H_2O$. Ber. H_2O 39.10. Gef. H_2O 40.02, 39.87

Das getrocknete Salz (0.2783 g) gab 0.0781 g $NaCl$.

$C_{10}H_8NaNO_2$. Ber. Na 11.68. Gef. Na 11.06

Mit Methylsulfat erwärmt, geht das Salz in Lösung und liefert beim Einengen auf dem Wasserbade eine Krystallkrüste, welche beim Lösen in Alkohol Natriumsulfat zurückläßt. Auf Zusatz von Äther fallen dann feine Krystallnadelchen aus: Sie sind sehr leicht in Wasser löslich und stellen das saure Sulfat einer quartären Base dar, welches sowohl am Stickstoff wie am Sauerstoff ein Methyl enthält, also die Formel besitzt:



0.2058 g Sbst.: 0.1618 g $BaSO_4$. — 0.1313 g Sbst.: 0.2314 g CO_2 , 0.0620 g H_2O .

$C_{12}H_{15}NO_6S$. Ber. S 10.13, C 47.84, H 4.98.

Gef. » 10.79, » 48.05, » 5.28.

Das zugehörige Pikrat, $C_{12}H_{14}NO_2 \cdot C_6H_2N_3O_7$, fällt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 194° (unter Schwärzung).

0.1199 g Sbst.: 0.2204 g CO_2 , 0.0889 g H_2O . — 0.1104 g Sbst.: 13.1 ccm N (18.5°, 735.5 mm).

$C_{12}H_{15}NO_9$. Ber. C 50.00, H 3.70, N 12.96.

Gef. » 50.12, » 3.63, » 13.28.

Das Chlorid, $C_{12}H_{14}NO_2 \cdot Cl$, aus dem Sulfat und Chlorbarium erhältlich, ist sehr wasserlöslich, fällt aus Alkohol durch Äther aus, schmeckt intensiv bitter und gibt mit Kalilauge ein johannisbeer-rotetes Öl, das sich nicht mehr völlig in Wasser löst.

0.1997 g Sbst.: 0.1237 g $AgCl$.

$C_{12}H_{14}NO_2Cl$. Ber. Cl 14.82. Gef. Cl 15.31.

Das schwerlösliche Nitrat, $C_{12}H_{14}NO_2NO_3 + H_2O$, fällt aus der Lösung des Sulfats durch Salpetersäure in Nadeln aus.

0.1306 g Sbst.: 0.2446 g CO_2 , 0.0665 g H_2O . — 0.1106 g Sbst.: 9.6 ccm N (16.5°, 762.5 mm).

$C_{12}H_{16}N_2O_6$. Ber. C 50.70, H 5.63, N 9.86.
Gef. > 51.05, > 5.70, > 10.17.

Von sonstigen Abkömmlingen des 4-Oxy-chinaldinoxyds $C_{10}H_8NO_2$ seien noch erwähnt:

Das Pikrat, $C_{10}H_8NO_2$, $C_6H_8N_2O_7$, fällt in Nadeldrusen vom Schmp. 171° aus, wenn man die Base in warmer, kaltgesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung auflöst und dann abkühlt.

0.1334 g Sbst.: 0.2337 g CO_2 , 0.0351 g H_2O . — 0.1287 g Sbst.: 15.2 ccm N (18°, 768 mm).

$C_{16}H_{12}N_4O_9$. Ber. C 47.52, H 2.97, N 13.87.
Gef. > 47.77, > 2.94, > 13.84.

Das Benzoylderivat, $C_{10}H_8NO_2(CO C_6H_5)$, entsteht beim Schütteln der alkalischen Lösung der Base mit Benzoylchlorid als allmählich erstarrendes Harz, das aus 50-proz. siedendem Essig Körnchen und Blätter vom Schmp. 236—237° ergibt.

0.1281 g Sbst.: 0.3436 g CO_2 , 0.0531 g H_2O .
 $C_{17}H_{18}NO_3$. Ber. C 78.11, H 4.66.
Gef. > 78.16, > 4.64.

Das Jodmethylat entsteht aus den Komponenten mit Aceton im Rohr bei 100° unter wiederholtem Schütteln, schmilzt bei 130°, löst sich im Wasser und gibt mit Natriumpikrat ein Pikrat

$C_{10}H_8NO_2(CH_3)C_6H_8N_2O_7$

in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 204—205°.

0.1240 g Sbst.: 0.2232 g CO_2 , 0.0396 g H_2O . — 0.1204 g Sbst.: 13.4 ccm N (14.5°, 766 mm).

$C_{17}H_{14}N_4O_9$. Ber. C 48.79, H 3.35, N 13.40.
Gef. > 49.09, > 3.54, > 13.21.

Das Verhalten der Verbindung $C_{10}H_8NO_2$ gegen Salpetersäure hängt von den Versuchsbedingungen ab:

1. Löst man 1.5 g Substanz in 30 ccm heißem Eisessig und gibt 2 ccm Salpetersäure (D.1.2) hinzu, so schäumt die Flüssigkeit unter Abgabe nitroser Gase und Bräunung auf und fallen beim Erkalten gelbe, oblonge und quadratische Tafeln aus, die über 280° schmelzen, sich nicht in Salzsäure und Ammoniak, wohl aber in fixem Alkali lösen und mit überschüssigem Alkali ein citronengelbes Salz liefern. Nach Verhalten und Analysen ist der Körper das 3-Nitro-4-oxy-chinaldin von Conrad und Limpach:

0.1502 g Sbst.: 0.3294 g CO₂, 0.0493 g H₂O. — 0.1530 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1190 g Sbst.: 18.9 ccm N (14.5°, 754.4 mm).

C₁₀H₈N₂O₃. Ber. C 58.8, H 8.9, N 13.7.

Gef. • 59.8, 59.07, • 3.67, 3.84, • 13.75.

Hiernach entsteht also nicht ein Nitroderivat der angewandten Base C₁₀H₈NO₂, sondern ein Abkömmling des um ein O ärmeren 4-Oxy-chinaldins, C₁₀H₈NO, d. i. C₁₀H₈NO.NO₂.

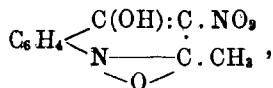
2. Dagegen gelingt die Nitrierung der Base C₁₀H₈NO₂ ohne gleichzeitigen Austritt von O unter folgenden Bedingungen: Man löst 11 g C₁₀H₈NO₂ in 130 ccm Wasser unter Zusatz von verd. Schwefelsäure und Erwärmen, kühlt ab und gibt 25 ccm konz. Salpetersäure hinzu. Bei 40—50° gesteht das Ganze plötzlich zu einem gelben Krystallbrei (9 g). Das Produkt zersetzt sich bei etwa 227°. Die Analysen stimmen auf das erwartete Nitroprodukt C₁₀H₈NO₂(NO₂).

0.1620 g Sbst.: 0.3287 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.1596 g Sbst.: 0.3168 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.1529 g Sbst.: 16.4 ccm N (19°, 763 mm).

C₁₀H₈N₂O₄. Ber. C 54.55, H 8.64, N 12.73.

Gef. • 55.84, 54.14, • 4.07, 3.73, • 12.44.

Die neue Verbindung ist also zu formulieren:



und zu benennen:

4-Oxy-3-nitro-chinaldin-oxyd.

Die Substanz gibt mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge eine orangefarbene Lösung, aus welcher beim Abkühlen ziegelrote Nadeln ausfallen; sie werden bei 100° offenbar unter Wasserverlust orangegelb und haben dann die Formel C₁₀H₇N₂O₄Na.

0.3508 g Sbst.: 0.0904 g NaCl.

C₁₀H₇N₂O₄Na. Ber. Na 9.50. Gef. Na 10.15.

Beim Erwärmen des roten Salzes mit säurefreiem Methylsulfat entsteht ein gelber Krystallbrei, der sich aus sehr viel kochendem Wasser, bequemer aus kochender 50-proz. Essigsäure in hellgelben Nadeln vom Schmp. 192° erhalten lässt und den entsprechenden Methyläther, C₁₀H₇N₂O₄(CH₃) darstellt.

0.1712 g Sbst.: 0.3492 g CO₂, 0.0699 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 0.3300 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.1635 g Sbst.: 0.3421 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.1530 g Sbst.: 16.6 ccm N (23.5°, 759 mm).

C₁₁H₁₀N₂O₄. Ber. C 56.41, H 4.27, N 11.97.

Gef. • 55.63, 56.54, 57.00, • 4.57, 4.14, 4.03, • 12.26.

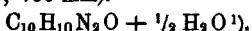
Reduktion des Nitrokörpers $C_{10}H_8N_2O_4$.

I. Mit Jodwasserstoff.

Man trägt in ein heißes Gemisch von 200 ccm Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 2 g rotem Phosphor portionsweise 5 g $C_{10}H_8N_2O_4$ ein, wobei lebhaftes Aufkochen und Bräunung eintritt, kocht dann 13 Minuten lang am Luftkühlrohr, entfärbt durch etwas Jodphosphonium, filtriert nach mehrstündigem Stehen die dunkle Krystallmasse ab, streicht sie auf Ton, löst sie unter Zusatz von etwas Schwefigsäure in Wasser und filtriert vom Phosphor ab. Wird nun zu diesem Filtrat (A) Natriumacetat oder bis zur schwach sauren Reaktion Kaliumbicarbonat gegeben, so fällt ein basisches Jodhydrat in Nadeln und Blättchen aus, das annähernd die Formel $(C_{10}H_{10}N_2O)_2$, 2 HJ besitzt und gegen 220° schmilzt. (Ber. J 32.65. Gef. J 31.0, 31.50, 32.73.)

Um die freie Base zu gewinnen, übergießt man das Jodhydrat mit verd. Ammoniak; dabei tritt momentan Lösung ein, die bald zu einem farblosen, feinnadligen Krystallbrei gesteht. An der Luft getrocknet, werden die Nadeln erst nach etwa 1 Woche konstant und zeigen alsdann die Formel $C_{10}H_{10}N_2O + \frac{1}{2}H_2O$; bei 100° (oder im Vakuum über Schwefelsäure) werden sie trübe und nehmen gelbe Farbe an, indem das Wasser entweicht.

1.0388 g Sbst. verloren 0.0510 g H_2O . — 0.5482 g Sbst.: 0.0256 g H_2O . — 0.1363 g Sbst.: 0.3289 g CO_2 , 0.0713 g H_2O . — 0.1201 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 766 mm).



Ber. C 65.57, H 6.01, N 15.30, $\frac{1}{2}H_2O$ 4.92¹⁾.

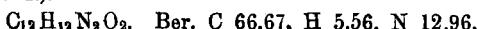
Gef. • 65.82, • 5.85, • 15.23, • 4.90, 4.70.

Die hellgelbe, wasserfreie Base schmilzt gegen 248° (unkorr.) unter Schwärzung und ist identisch mit dem bereits bekannten 3-Amino-4-oxy-chinaldin, mithin ist auch der zwischen N und O stehende Sauerstoff eliminiert worden.

O. Stark²⁾ gibt als Zersetzungspunkt 258—257° an.

Ein Acetylprodukt der Base $C_{10}H_8N_2O(COCH_3)$, mit Acetanhydrid erhältlich, das nicht in Ammoniak und verd. Salzsäure, dagegen in Kalilauge löslich ist, schießt in Stäbchen an und verflüchtigt sich, schnell erhitzt, vor dem Schmelzen.

0.1224 g Sbst.: 0.3244 g CO_2 , 0.0632 g H_2O . — 0.074 g Sbst.: 8.2 ccm N (16.5°, 759.5 mm).



Gef. • 66.80, • 5.34, • 12.93.

¹⁾ Der Wassergehalt wurde gelegentlich auch niedriger gefunden, z. B. 3.6%.

²⁾ B. 40, 3433 [1907].

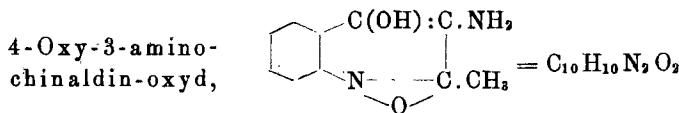
II. Mit Zinncchlorür.

In einer Lösung von 8 g Zinncchlorür in 16 ccm rauchender Salzsäure lösen sich 2 g Nitro-oxy-chinaldin-oxyd, $C_{10}H_8N_2O_4$, beim Schütteln unter Selbsterwärmung auf, dann fallen Krystalle aus, die man nach 1 Stde. absaugt. Sie werden in Wasser gelöst, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei sich der anfängliche Niederschlag großenteils wieder löst, zur Klärung mit etwas Tierkohle bei 50—60° geschüttelt und filtriert. Das warme Filtrat gibt mit Essigsäure schwach übersättigt und abgekühlt, citronengelbe Blättchen und Nadeln, die sich von etwa 240° an dunkel färben und bis etwa 258° geschmolzen sind. Sie sind in Chloroform und Schwefelkohlenstoff nahezu nicht, in siedendem Methyl- oder Äthylalkohol mäßig löslich und krystallisieren daraus erst nach starkem Einengen. Den Analysen zufolge:

0.1298 g Sbst.: 0.3015 g CO_2 , 0.0574 g H_2O . — 0.1293 g Sbst.: 16 ccm N (18.5°, 763.5 mm).

$C_{10}H_8N_2O_2$. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.73.
Gef. » 63.33, » 4.94, » 14.39,

hat sich die Reduktion lediglich auf die Nitrogruppe erstreckt und zu



geführt. Die Substanz löst sich in Säuren und Alkalien sowie Ammoniak, gibt ein Jodhydrat, $C_{10}H_8N_2O_2$, $HJ + 2H_2O$ (0.2740 g Sbst.: 0.1811 g AgJ. Ber. J 35.88. Gef. J 35.72), in gelblichen Nadeln, sowie ein Chlorhydrat, $C_{10}H_8N_2O_2$, $HCl + H_2O$ (0.1667 g Sbst.: 0.0894 g AgCl. Ber. Cl 14.50. Gef. Cl 14.84) farblos, von 212° ab rot, später schwarz werdend; beide Salze sind in überschüssiger Säure schwer löslich.