

die Chlor-Ionen zunächst durch Silberoxyd entfernt, das Filtrat von dem Silberniederschlag zur Zerstörung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einer Platinschale erwärmt, dann mit Jodwasserstoff neutralisiert, eingedampft und schließlich mit Alkohol gefällt. Hierbei wurden 0.980 g durch Analysen identifiziertes Jodid erhalten, während nach der alkalimetrischen bzw. acidimetrischen Bestimmung 1.110 g hätten erhalten werden müssen. Die Differenz betrug also nur 0.130 g. Aus dem Resultat geht jedenfalls hervor, daß die Tetramethylammoniumgruppe während des Versuches erhalten geblieben war.

Versuch 3: Abdampfrückstand (erhalten nach 10 Tagen aus 0.2 g  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\cdot\text{OH}$  und 0.6 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 0.2065 g; beim Lösen in Schwefelsäure entwickelter Sauerstoff 0.0189 g = 9.16 %; Peroxyd-Sauerstoff: 9.07 %. Verhältnis von Exo- zu Peroxyd-Sauerstoff wie 1.01 : 1.  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ : 0.1339 g = 64.95 %. Hiernach bestand die Substanz aus 60.45 % Tetroxyd, 27.96 % Hydroxyd, 11.59 % Wasser.

Von den 5 Versuchen, bei denen Tetraäthyl-ammonium-Tetroxyd enthaltende Präparate gewonnen wurden, sei der folgende hier angeführt.

Versuch 4: Angewandt 3 ccm 10-proz. Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd-Lösung und 2 ccm 30-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Abdampfrückstand nach 7 Tagen 0.0769 g; beim Lösen entwickelter Sauerstoff 3.35 ccm (19°, 753 mm) = 5.76 %, Peroxyd-Sauerstoff 0.0044 g = 5.78 %. Verhältnis beider wie 1 : 1.  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ : 74.48 %, die Substanz bestand also zu 58.48 % aus Tetroxyd, zu 31.14 % aus Hydroxyd und zu 10.38 % aus Wasser.

Versuch 5: Der Eindampfrückstand (erhalten nach 16 Tagen aus 1.5 g einer 10-proz. Lösung von Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd und 0.2 g 30-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) wog 0.2081 g. Beim Lösen in Salzsäure entwickelten sich nur Spuren von Sauerstoff, und die Lösung enthielt  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dessen Gehalt an Sauerstoff insgesamt 0.0214 g betrug. Der Gehalt der Lösung an  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$  betrug 0.0898 g, entspr. 43.16 %. Die Substanz bestand hiernach zu 54.1 % aus einem Peroxyd des Tetraäthyl ammoniums der Zusammensetzung  $[\text{O}_2, 2 \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , zu 45.9 % aus Wasser. Ähnliche Resultate ergab eine Anzahl weiterer Versuche, bei denen annähernd äquimolekulare Mengen  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Ammoniumbase eingedampft wurden.

## 81. F. Arndt und W. Partale: Über das Produkt aus *o*-Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan, sowie über seine Umwandlungsprodukte.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1926.)

Nachdem kürzlich von anderer Seite<sup>1)</sup> neue Versuche mit Diazo-methan in Aussicht gestellt wurden, sollen im Folgenden die bisherigen Ergebnisse einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung mitgeteilt werden, um uns deren ungestörte Fortsetzung zu sichern.

Nach einer bisher als allgemeingültig betrachteten Reaktion geben Aldehyde mit Diazo-methan schließlich die entsprechenden Methylketone, wie Schlotterbeck<sup>2)</sup>, z. B. am Übergang von Benzaldehyd in Acetophenon, zeigte. Schon zwei Jahre früher wurde diese Reaktion von Hans Meyer<sup>3)</sup> beobachtet, welcher Diazo-methan auf die drei Nitrobenzaldehyde einwirken ließ. Er erhielt aus *o*-Nitro-benzaldehyd ein „bräunliches Öl, das anscheinend unzersetzt destillierbar ist“, aus *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd dagegen krystallisierte Stoffe, deren Identität mit *m*- bzw.

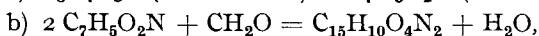
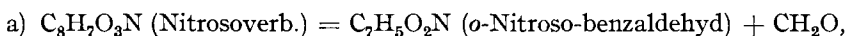
<sup>1)</sup> R. Rotter, Monatsh. Chem. **47**, 353 [1926].

<sup>2)</sup> F. Schlotterbeck, B. **40**, 479 [1907], **42**, 2559 [1909].

<sup>3)</sup> Hans Meyer, Monatsh. Chem. **26**, 1300 [1905].

*p*-Nitro-acetophenon er nach Erscheinen der ersten Schlotterbeckschen Abhandlung endgültig feststellte<sup>4)</sup>. In dieser zweiten Mitteilung spricht H. Meyer allgemein aus, daß „die Nitro-benzaldehyde“ mit Diazo-methan die zugehörigen Ketone liefern.

In Wirklichkeit verläuft die Reaktion zwischen *o*-Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan zwar unter sofortiger lebhafter Stickstoff-Entwicklung, aber sie führt, zum mindesten der ganz überwiegenden Menge nach, keineswegs zu *o*-Nitro-acetophenon, das wir nicht einmal unter den Nebenprodukten mit Sicherheit nachweisen konnten. Das Hauptprodukt ist vielmehr ein fast farbloser Stoff, der mit *o*-Nitro-acetophenon isomer ist, tiefer als dieses im Vakuum siedet, erst bei 65° schmilzt und im Folgenden hypothesenfrei „Nitraldin“ genannt sei. Dies Nitraldin gibt weder Carbonyl- noch Hydroxyl-Reaktionen, mit Benzaldehyd und Lauge keine Kondensation (die bei *o*-Nitro-acetophenon sehr leicht eintritt), ist indifferent und ziemlich beständig; bei etwa 200° zersetzt es sich aber lebhaft, wobei Formaldehyd entweicht. Gegen Lauge, selbst alkoholische, ist es recht beständig, bei saurer Einwirkung erleidet es dagegen Umwandlung. Bloße Berührung mit konz. Schwefelsäure bewirkt heftige Verpuffung; Kochen mit verd. Salzsäure führt, neben braunen Verharzungsprodukten, schließlich zu einem farblosen, indifferenten Stoff  $C_{15}H_{10}O_4N_2$ . Besser gelingt die Säure-Umwandlung in organischen Lösungsmitteln, am besten in konz. Ameisensäure, die die Rolle von Lösungsmittel und Säure vereinigt. Auch hier endet die, stark exotherme, Umwandlung bei der Verbindung  $C_{15}H_{10}O_4N_2$ , daneben tritt auch hier Formaldehyd auf. Bei vorsichtiger Einwirkung von Säure bleibt die Umwandlung bei einem primären Produkt stehen, das man bei Anwendung von Ameisensäure leicht isolieren kann und das die typischen Eigenschaften einer aromatischen Nitrosoverbindung zeigt. Diese „Nitrosoverbindung“ hat noch die gleiche Zusammensetzung wie das Nitraldin; die Abspaltung von Formaldehyd ist hier also noch nicht erfolgt. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure geht die Nitrosoverbindung dann in den Stoff  $C_{15}H_{10}O_4N_2$  über, und erst hierbei tritt der Formaldehyd auf. Wir machten nun zunächst die Annahme, daß diese Umwandlung der Nitrosoverbindung nach folgenden Gleichungen erfolgt:



so daß von 2 Mol. Formaldehyd, die nach a entstehen, bei Reaktion b eine frei bleibt. Hiernach müßte aber Reaktion b auch mit fertigem *o*-Nitroso-benzaldehyd eintreten, was nicht der Fall ist. Dagegen ist die Bruttogleichung b glatt realisierbar, wenn, statt *o*-Nitroso-benzaldehyd, das isomere Benzisoxazon (VII) mit verd. Säure und wenig Formaldehyd erwärmt wird. Demnach muß also die Umwandlung der Nitrosoverbindung derart verlaufen, daß, bevor es zur Abspaltung von Formaldehyd kommt, ein Austausch der Oxydationsstufe zwischen dem Nitroso-Stickstoff und dem *o*-ständigen Kohlenstoff stattfindet, wodurch ein Hydroxylamin-Stickstoff und ein Carboxyl-Kohlenstoff entstehen. In diesem Austausch ist die Ursache des Energie-Gefälles bei der Umwandlung, auch der vom Nitraldin ausgehenden, zu erblicken; der Übergang von Nitraldin in Nitrosoverbindung ist nicht derart exotherm.

<sup>4)</sup> Hans Meyer, B. 40, 847 [1907].

Erwärmen von Benzisoxazolon mit wäßriger Formaldehyd-Lösung führt zu einer Verbindung, deren Zusammensetzung einer Addition je einer Molekel beider entspricht, die also wiederum mit Nitraldin und der Nitrosoverbindung isomer ist. Da diese Verbindung leicht Benzisoxazolon zurückliefert, also nicht das Produkt einer tiefergreifenden Umwandlung sein kann, da sie sich ferner mit Sodalösung nicht umsetzt, also kein Carboxyl enthalten kann, endlich aus *o*-Hydroxylamino-benzoesäure nicht in gleicher Weise entsteht, was gegen Formel VIII spricht, so muß es sich um *N*-[Oxy-methyl]-benzisoxazolon (IX) handeln. In Lauge ist der Stoff leicht löslich; dies erklärt sich dadurch, daß er in seinen Lösungen in einem Dissoziations-Gleichgewicht mit Benzisoxazolon und Formaldehyd steht. Dies Gleichgewicht ist in indifferentem Medium sehr weitgehend zugunsten von IX verschoben, so daß man dieses aus Wasser, sogar aus Essigsäure-anhydrid, umkrystallisieren kann; in alkalischem Medium verschiebt es sich dagegen, unter Salzbildung des Benzisoxazolons, weitgehend zugunsten der Komponenten: so gibt die Laugen-Lösung mit Benzoylchlorid sofort und glatt *N*-Benzoyl-benzisoxazolon, die Lösung in Ammoniak beim Ansäuern Benzisoxazolon selber, indem das Ammoniak den Formaldehyd bindet. Beim Ansäuern der Laugen-Lösung wird dagegen IX im wesentlichen zurückerhalten, indem die Komponenten wieder zusammentreten. Beim Erwärmen von IX mit verd. Säure bildet sich dagegen wieder die Verbindung  $C_{15}H_{10}O_4N_2$  neben Formaldehyd; dies ist so zu verstehen, daß die jeweils im Gleichgewicht vorhandene geringe Menge von VII sich mit IX unter Wasser-Austritt kondensiert, da diese Reaktion durch Säure außerordentlich katalysiert wird. Ein größerer Überschuß von Formaldehyd drängt dagegen die Dissoziation von IX so weit zurück, daß auch in heißer verd. Säure die Bildung der dimolekularen Verbindung ausbleibt.

Die Verbindung  $C_{15}H_{10}O_4N_2$  ist, nach ihrer Bildung aus VII und IX, als Methylen-bis-benzisoxazolon zu bezeichnen. In Betracht zu ziehen war die Möglichkeit, daß ihre irreversible Bildung eine tiefergreifende Umwandlung bedeuten, es sich z. B. um ein Diphenyl-methan-Derivat oder um ein inneres Anhydrid der *symm.* Diphenyl-harnstoff-*o,o'*-dicarbonsäure<sup>5)</sup> handeln könne. Da aber die Laugen-Spaltung des Stoffes nicht die nach letztgenannter Konstitution zu erwartenden Produkte liefert, anderseits mit Zinkstaub und Lauge Anthranilsäure entsteht, was ein Diphenyl-methan-Skelett ausschließt, so dürfte die nächstliegende Formel X auch die richtige sein.

Da sowohl die „Nitrosoverbindung“ wie das Isomere IX beim Erwärmen mit verd. Säure Methylen-bis-benzisoxazolon neben Formaldehyd liefern und in beiden Fällen dessen Bildung durch einen Überschuß von Formaldehyd verhindert wird, so kann man IX als das primäre Umwandlungsprodukt der Nitrosoverbindung betrachten. Tatsächlich entsteht IX recht glatt beim Erwärmen der Nitrosoverbindung mit wenig wäßriger Formaldehyd-Lösung; durch Behandeln des entstandenen IX mit Ammoniak kann man so aus der Nitrosoverbindung Benzisoxazolon erhalten. Diese Umwandlung, wie auch die Löslichkeits-Verhältnisse, sprechen für die einfache Formel  $C_8H_7O_3N$  der gelösten Nitrosoverbindung; Beweis durch Molekelgewichts-

<sup>5)</sup> Dies würde den Umwandlungen des Methylen-bis-[phenyl-hydroxylamins] entsprechen, die schließlich zu Diphenyl-harnstoff führen können.

Bestimmung scheitert an der Zersetzlichkeit des Stoffes. Beim Erhitzen der Nitrosoverbindung mit Wasser allein erhält man nur wenig IX, während der größte Teil verharzt; offenbar reagiert dann das durch Dissoziation von IX auftretende Benzisoxazolon mit noch in Umwandlung begriffener Nitrosoverbindung, während es durch überschüssigen Formaldehyd als IX, mit Säure als Methylen-bis-benzisoxazolon fixiert wird.

Dem Übergange der Nitrosoverbindung in IX entspräche eine Umwandlung des o-Nitroso-benzaldehyds in das isomere Benzisoxazolon. Diese Umwandlung wäre an sich plausibel und analog z. B. der des o-Nitrosobenzylalkohols in Anthranil; aber sie tritt, unter den Umwandlungsbedingungen der „Nitrosoverbindung“, nicht ein, und auch in den — für unsere Untersuchung grundlegenden — Arbeiten von Bamberger findet sich kein Anhaltspunkt dafür. Man muß daher annehmen, daß in der „Nitrosoverbindung“ der formaldehyd-liefernde Teil ihrer Molekel eine Art Vermittlerrolle für den Austausch der Oxydationsstufe zwischen Nitroso-Stickstoff und Aldehyd-Kohlenstoff spielt.

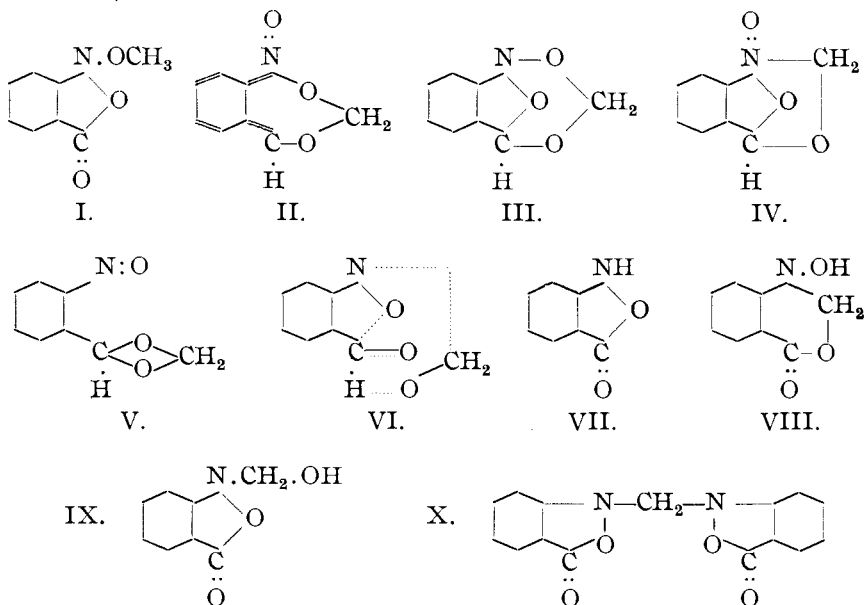
Nitraldin ist durch Reduktion angreifbar, aber nicht besonders leicht. Bei einigen Versuchen trat Geruch nach Anthranil auf, ohne daß dies bisher sicher identifizierbar war. Bei allen bisherigen Versuchen, die überhaupt eine reduktive Veränderung erzielten, war das Hauptergebnis eine Verharzung, was in Anbetracht des Hineinspiels von Nitrosogruppe und Formaldehyd auch nicht wundernimmt.

Auf Grund dieses Tatsachen-Materials ist die Konstitution des Nitraldins und der Nitrosoverbindung zu erörtern. Für Nitraldin kommen, nach Bildungsweise, Bruttoformel und Eigenschaften, die Formeln I—IV in Frage. I würde eine Mitwirkung des Aldehyd-Wasserstoffs voraussetzen, indem der o-Nitro-benzaldehyd in einer Art tautomeren Form, als N-Oxybenzisoxazolon, reagiert, das von dem Diazo-methan methyliert würde. Hierdurch würde erklärt, daß o-Nitro-acetophenon aus ätherischer Diazo-methan-Lösung unverändert zurückerhalten wurde, während die Formeln II bis IV eine gleichartige Reaktionsfähigkeit desselben erwarten ließen. Dies Bedenken gegen die Formeln II—IV muß aber zurücktreten, da I den Übergang in eine Nitrosoverbindung, die ihrerseits Formaldehyd liefert, nicht erklären kann; vielmehr könnte eine Nitrosoverbindung, die sich durch eine, unter mildesten Bedingungen verlaufende, Isomerisation von I bildet, kaum etwas anderes sein als o-Nitroso-benzoesäure-methylester. Die Formeln II—IV erklären die Beziehung zu Formaldehyd gleich gut. II würde aber ein ziemlich unwahrscheinliches Ringsystem bedeuten, während III und IV nur 5- und 6-Ringe zeigen. Andererseits zeigen II und IV ein an Stickstoff doppelt gebundenes Sauerstoffatom, was eine glattere Reduzierbarkeit erwarten ließe. Wir geben daher vorläufig Formel III den Vorzug; in ihr (wie auch in I) erscheint der Stickstoff, seiner Oxydationsstufe nach, bereits als Nitroso-Stickstoff<sup>6)</sup>, der aber an zwei Sauerstoffatome acetal-artig gebunden ist; das ganze Formelbild ist sehr abgeschlossen, was den niedrigen Siedepunkt und die relative Beständigkeit des Nitraldins gut erklärt.

<sup>6)</sup> Der Reduktion von Nitro- zu Nitroso-Stickstoff steht hier eine Oxydation des Methyl-Kohlenstoffs (im Diazo-methan) zum Formaldehyd-Kohlenstoff gegenüber, bei I dagegen eine Oxydation des o-ständigen Aldehyd-Kohlenstoffs zum Carboxyl-Kohlenstoff, wie bei der photochemischen Umlagerung von o-Nitro-benzaldehyd in o-Nitroso-benzoesäure.

Von allen Formeln II—IV gelangt man durch einfachen Bindungswechsel zu der gleichen Nitrosoformel V. Diese ist daher für die „Nitrosoverbindung“ in erster Linie in Betracht zu ziehen, wenngleich eine dimolekulare Konstitution nicht ausgeschlossen ist. Diese Formel V erklärt den Übergang in IX: Man kann sich ein Zwischenstadium vorstellen, das durch VI angedeutet ist<sup>7)</sup>; man sieht, daß die Oxido-methylengruppe den schon vorher unmittelbar benachbarten Wasserstoff mitnimmt, wodurch ihre oben postulierte Vermittlerrolle gegeben ist.

Die Bildung des Nitraldins aus *o*-Nitro-benzaldehyd ist einer der wenigen Fälle, in denen eine Nitrogruppe ohne Reduktionsmittel an einer Reaktion teilnimmt<sup>8)</sup>.



Zusatz bei der Korrektur: Während des Druckes voranstehender Mitteilung erschien C. 1927, I, 75 das Referat einer Arbeit von J. Tanasescu, deren Original, *Bl. [4] 39*, 1443, Okt. 1926, wir uns daraufhin verschafft haben. Tanasescu befürwortet die Tautomerie des *o*-Nitro-benzaldehyds, deren Möglichkeit oben auch von uns erörtert worden ist. Nur formuliert er die tautomere Form mit direkter C—N-Bindung, also mit Vier-ring, während wir für diesen Fall die Fünfring-Formel entsprechend I (H statt CH<sub>3</sub>) vorziehen würden, die dasselbe leistet. Diese Formulierungs-Frage ist aber nebensächlich; wesentlich ist, ob solche Tautomerie überhaupt besteht und ob das Nitraldin den Methyläther der tautomeren Form darstellt. Letztere Annahme hatten wir anfänglich gemacht, aber aus den oben erwähnten Gründen wieder aufgegeben, woran auch die interessanten Befunde Tanasescus nichts ändern. Trotzdem könnte aber eine Tautomerie

<sup>7)</sup> Ausgezogene Linien bedeuten die in V schon vorhandenen, punktierte die neu eintretenden Bindungen.

<sup>8)</sup> Andere Fälle siehe B. 46, 3522 [1913] und B. 50, 1248, 1250 [1917].

des Nitro-benzaldehyds, im Unterschied von Nitro-acetophenon, bei der Bildung des Nitraldins eine Rolle spielen. Wir werden nach weiteren Versuchen auf diese Frage zurückkommen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Nitraldin.

10 g o-Nitro-benzaldehyd werden bei  $-10^{\circ}$  in ätherische Diazo-methan-Lösung, deren Gehalt das  $1\frac{1}{2}$ -fache der äquimolaren Menge beträgt, eingetragen. Nachdem der Aldehyd gelöst ist und die lebhafteste Stickstoff-Entwicklung nachgelassen hat, läßt man allmählich Zimmer-Temperatur annehmen und bei dieser noch 2 Stdn. stehen. Nach Abdestillieren des Äthers (erstes Destillat enthält das überschüssige Diazo-methan), zuletzt im Vakuum, verbleibt ein gelbliches Öl, das in der Kälte fast völlig erstarrt. Durch Vakuum-Destillation dieses Produktes erreicht man nicht viel: nur die erste Fraktion, bis Sdp.<sub>15</sub>  $150^{\circ}$ , ist reines Nitraldin; dann gehen die öligen Nebenprodukte mit über, während ein Teil des Nitraldins sich zersetzt. Bei Wasserdampf-Destillation des gesamten Rohproduktes geht viel Nitraldin durch Verharzung verloren. Am besten mischt man daher das verflüssigte Rohprodukt mit etwa dem doppelten Raumteil warmen Methylalkohols und kühlt allmählich auf  $-10^{\circ}$  ab, wobei der größte Teil des Nitraldins ziemlich rein auskrystallisiert. Von der Mutterlauge wird der Methylalkohol weggedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wobei Nitraldin, langsam übergehend, meist schon im Kühler auskrystallisiert. Im ganzen erhält man 6–8 g Nitraldin, welches zur völligen Reinigung aus Methylalkohol krystallisiert wird, bis eine Probe in Alkohol mit Lauge keine Färbung mehr gibt.

Geruchlose, fast farblose (in größeren Schichten schwach gelbliche), matte, flache Krystalle. Schmp.  $65^{\circ}$ , Sdp.<sub>10</sub>  $144^{\circ}$ , Sdp.<sub>15</sub>  $150^{\circ}$ . Spielend löslich in Äther und Benzol, etwas weniger in Methylalkohol, mäßig in warmem Petroläther. Heißes Wasser löst ein wenig, heiße verd. Lauge nicht mehr, kalte verd. Säure nicht.

0.1493 g Subst.: 0.3200 g  $\text{CO}_2$ , 0.0563 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2112 g Subst.: 15.0 ccm N ( $19^{\circ}$ , 757 mm, korrr.). — 0.0773, 0.1198 g Subst. in 4.50 g Naphthalin:  $\Delta = 0.73^{\circ}$ , 1.16 $^{\circ}$ .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 58.2, H 4.3, N 8.5, Mol.-Gew. 165.

Gef. „ 58.5, „ 4.2, „ 8.3, „ 162, 158.

Nebenprodukte: Der Ölrückstand von der methylalkoholischen Mutterlauge des Roh-Nitraldins, ebenso die höhersiedende Fraktion des letzteren, gibt in Alkohol mit Lauge intensive Violettfärbung; die konz. alkoholische Lösung gibt mit Benzaldehyd und Lauge keine Krystallisation, also kann o-Nitro-acetophenon nicht in wesentlicher Menge zugegen sein. Mit wäßrig-alkoholischer Semicarbazid-Lösung wurden Krystallisationen erhalten, die sich in einen gelben und einen farblosen Anteil trennen ließen; letzterer scheint mit dem Semicarbazon des o-Nitro-acetophenons identisch zu sein; demnach wäre, wenn auch in sehr geringem Anteil, doch etwas o-Nitro-acetophenon gebildet worden. — Nach der Wasserdampf-Destillation des Roh-Nitraldins befindet sich ein großer Teil der nicht als Nitraldin vorliegenden Substanz als braune Harzmasse im Kolben, ein anderer Teil kann dem vom Nitraldin abfiltrierten Destillat mit Äther entzogen werden und bildet ein gelbes Öl, das die Farbreaktion mit alkoholischer Lauge und kein Benzal-o-nitro-acetophenon gibt. Die nähere Untersuchung der Nebenprodukte steht noch aus.

o-Nitro-acetophenon (dargestellt nach Camps<sup>9)</sup>, enthielt daher etwas m-Verbindung) wurde in überschüssiger ätherischer Diazo-methan-Lösung gelöst: keine nennens-

<sup>9)</sup> Arch. Pharmaz. 240, 1–18 [1902].

werte Stickstoff-Entwicklung. Nach mehrstündigem Stehen und Abdestillieren des Äthers gab der Ölrückstand in Alkohol mit Benzaldehyd und Lauge in gleicher Weise wie das Ausgangsprodukt die Benzalverbindung des *o*-Nitro-acetophenons<sup>10)</sup>, Schmp. und Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat 128°.

Verhalten des Nitraldins: Bei Erhitzen unter Atm.-Druck auf etwa 200° lebhaftes Zersetzung; Rückstand braunschwarze Harzmasse, Gase durch etwas Wasser geleitet, mit diesem dann Gasraum des Erhitzungsgefäßes ausgespült, filtriert. Mit Lösung von *o*-Nitrophenyl-hydrazin in  $n/2$ -Salzsäure sattgelbe reichliche Fällung, aus Alkohol orangefarbene Nadeln von Formaldehyd-*o*-nitrophenyl-hydrazon, Schmp. und Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat 85–86°<sup>11)</sup>.

Mit Essigsäure-anhydrid und Phenylisocyanat keine Einwirkung, mit alkohol. Semicarbazid-Lösung und salzsaurer *o*-Nitrophenyl-hydrazin-Lösung keine Kondensation. Lösen in heißem Eisessig verändert nicht, im Gegensatz zu der Wirkung der stärker sauren Ameisensäure. Wird dagegen die Eisessig-Lösung vorsichtig mit ganz wenig konz. Salzsäure oder in Eisessig gelöster konz. Schwefelsäure versetzt, so tritt die Grünfärbung der „Nitrosoverbindung“ auf; unter spontaner Erwärmung schlägt die Farbe in braungelb um, nach weiterem Erwärmen und Wasser-Zusatz voluminöse Fällung von Methylen-bis-benzisoxazon, im Filtrat Formaldehyd wie oben als *o*-Nitrophenyl-hydrazon gefällt.

Beim Kochen mit 2-n. Salzsäure wird das geschmolzene Nitraldin allmählich braun; nach etwa 10 Min. filzige, durch braunes Harz verunreinigte Ausscheidung von Methylen-bis-benzisoxazon.

Mehrstündiges Kochen seiner methylalkoholischen Lösung ließ Nitraldin unverändert. Nach 1–2 Min. langem Kochen mit Zinkstaub in alkoholischer Lauge wurde lediglich unverändertes Nitraldin zurückgewonnen; nach wesentlich längerem Kochen war es umgesetzt, jedoch wurden nach Wasser-Zusatz nur braune Verharzungs-Produkte ausgeschieden. Beim Erhitzen mit Eisessig und Zinn trat Geruch nach Anthranil auf; nach Neutralisieren mit Natriumcarbonat und Wasserdampf-Destillation konnte jedoch im Destillat kein Anthranil gefaßt werden, auch nicht als Quecksilberchlorid-Verbindung. Die Hauptmenge verharzt im Destillierkolben. Nach 2-stdg. Kochen mit alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung wurde das Nitraldin unverändert zurückgehalten. Beim Erhitzen eines Gemisches von Nitraldin und Zinkstaub tritt schon bei etwa 140° Zersetzung und Geruch nach Formaldehyd und Anthranil auf; sehr wenig braunes Destillat, aber bisher kein sicherer Nachweis von Anthranil. Nach 2-stdg. Schütteln einer ätherischen Nitraldin-Lösung mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid-Lösung wurde ebenfalls nur unverändertes Nitraldin neben amorphen Umwandlungsprodukten erhalten. Die Reduktionsversuche sind noch nicht abgeschlossen.

### Die Nitrosoverbindung.

Je 0.5 g Nitraldin werden in je ca. 3 ccm 90–100-proz. Ameisensäure, die im Probierglas in Kältemischung gekühlt ist (hochprozentige also fest!) eingetragen und durch Schütteln an der Luft allmähliche Erwärmung

<sup>10)</sup> Engler und Dorant, B. 28, 2498 [1895]. — Diese Autoren geben den Schmp. zu 124° an. Unser Präparat zeigte die von ihnen beschriebene Indigo-Bildung bei Belichtung.

<sup>11)</sup> van Ekenstein und Blanksma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 24, 33; C. 1905, I 1278. — Zur Identifizierung von Formaldehyd ist, nach unseren Erfahrungen, das *ortho*-Nitrophenyl-hydrazon, trotz viel niedrigerem Schmelzpunkt, geeigneter als die *para*-Verbindung, da es besser kristallisiert.

zugelassen, bis alles gelöst ist. Die Lösung ist zunächst schön grün, wird aber bald, meist schon während das letzte Nitraldin sich löst, mißfarben, wobei gleichzeitig spontane Erwärmung eintritt. In diesem Augenblick (d. h. ehe starke Erhitzung eine weitgehende Umwandlung der Nitrosoverbindung kundgibt, aber auch nicht früher, da sonst noch zu viel Nitraldin unverändert) wird wieder mit Kältemischung gekühlt und sofort etwa die 5-fache Raummenge auf  $-10^0$  gekühlten Äthers zugemischt. Die Lösung wird hierbei wieder grün und beginnt meist sofort die Nitrosoverbindung als farblosen, schweren, feinkrystallinen Niederschlag auszuschcheiden. Nach 1–2-stdg. Stehen im Kältegemisch wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Die Ausbeute hängt ganz vom Zeitpunkt des Äther-Zusatzes ab; sie betrug bei manchen Versuchen 75 %, meist 50–60 % d. Th. Die so erhaltene Nitrosoverbindung ist bei den niederen Ausbeuten rein und farblos, bei den höheren, durch Spuren der in der Mutterlauge vorhandenen braunen Zersetzungsprodukte, mehr oder weniger gelblich gefärbt. Die Mutterlauge gibt nach Abdestillieren des Äthers auf Wasser-Zusatz eine entsprechende Menge Methylen-bis-benzisoxazon, das durch Verharzungsprodukte bräunlich gefärbt ist.

Zur weiteren Reinigung kann man die Nitrosoverbindung aus Aceton krystallisieren, wobei man nicht länger als 15–20 Sek. koche. Die warme Lösung zeigt die typische grüne Farbe aromatischer Nitrosoverbindungen; beim Abkühlen geht die Farbe schon vor Beginn der Krystallisation etwas zurück, nach Krystallisation bei  $-10^0$  ist sie schwach gelblich. Die auskrystallisierte Nitrosoverbindung bildet farblose, glänzende, derbe Kryställchen, die sich in Aceton wieder mit der gleichen grünen Farbe lösen. Schmp. im vorgeheizten Bad  $103-104^0$  unter starker Zersetzung und Schwarzfärbung (Schmp. des farblosen Rohproduktes  $101^0$ ). Um ein reines, farbloses Produkt zu gewinnen, genügt es oft, das gelbliche Rohprodukt mit wenig Aceton kurz auszukochen; etwa beigemengte Spuren von Methylen-bis-benzisoxazon werden hierdurch gelöst.

0.1111 g Sbst.: 0.2375 g  $\text{CO}_2$ , 0.0478 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1362 g Sbst.: 10.2 ccm N ( $23^0$ , 754 mm, kor.).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$  (oder dimer). Ber. C 58.2, H 4.3, N 8.5. Gef. C 58.3, H 4.8, N 8.6.

Eine andere Analyse gab C 58.2, H 4.6.

Die Nitrosoverbindung ist unlöslich in Äther; Chloroform löst auch in der Hitze wenig. Alkohol und Eisessig lösen kalt kaum, heiß ziemlich leicht mit grüner Farbe, die aber sehr schnell in braun umschlägt; infolge dieser Zersetzung kann man schließlich große Mengen lösen, jedoch wurden aus dieser Lösung nur braune Verharzungsprodukte gewonnen. Beim Erhitzen mit Wasser gehen die ersten Anteile mit grüner Farbe in Lösung; weiterhin Bildung einer braunen, zähen Ausscheidung, aus der durch wiederholtes Krystallisieren aus Äther ein wenig krystallisiertes Oxymethyl-benzisoxazon isoliert werden konnte. Kalte Ameisensäure löst die Nitrosoverbindung als solche wenig, jedoch tritt alsbald Umsetzung unter Erwärmung ein, nach Wasser-Zusatz Ausscheidung von Methylen-bis-benzisoxazon.

Verhalten beim Erhitzen: Gegen  $100^0$ , je nach Erhitzungstempo, lebhafte Zersetzung, braunschwarzer Rückstand, entweichender Formaldehyd, wie oben als o-Nitrophenyl-hydrason identifiziert.

Beim Erwärmen mit wenig 5–10-proz. wäßriger Formaldehyd-Lösung entsteht eine klare, bräunliche Lösung, die in der Kälte in guter Aus-

beute Oxymethyl-benzisoxazolon auskrystallisieren läßt, aus Benzol umkrystallisiert, identisch mit Vergleichspräparat (s. u.).

Verhalten gegen Säuren: Bei Berührung mit konz. Schwefelsäure gleiche Verpuffung wie beim Nitraldin. 0.5 g Nitroverbindung, mit 25 bis 30 ccm 2-n. Salzsäure erhitzt: Anfangs Grünfärbung der Lösung, dann geht alles mit etwas bräunlicher Farbe in Lösung, gleichzeitig beginnt Methylen-bis-benzisoxazolon als voluminöser Niederschlag sich auszuschcheiden, nach einige Minuten langem Kochen das ganze Reaktionsgemisch erfüllend. Ausbeute 0.3 g. Formaldehyd während des Kochens schon am Geruch zu erkennen, im Filtrat wie oben identifiziert. *o*-Nitroso-benzoesäure-methylester wird durch alle diese Behandlungen nicht merkbar angegriffen.

Verhalten gegen Lauge: Eine ganz andere Umwandlung als in neutralem oder saurem Medium erleidet die Nitroverbindung in alkalischem Medium. In kalter 2-n. Natronlauge ist sie als solche unlöslich, gibt aber beim Schütteln damit innerhalb etwa 1—2 Min. unter starker Wärme-Entwicklung eine klare, bräunlichgelbe Lösung. Diese ist nicht identisch mit der Laugen-Lösung des Oxymethyl-benzisoxazolons, sie enthält weder Formaldehyd noch Benzisoxazolon: Mit Benzoylchlorid keine Bildung von Benzoyl-benzisoxazolon, nach Zusatz überschüssiger Säure und Erhitzen keine Ausscheidung von Methylen-bis-benzisoxazolon. Aus diesen, bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen erhaltenen Laugen-Lösungen wurden nach Ansäuern eine ganze Reihe von schwach sauren Stoffen erhalten, die z. T. Carbonyl-Reaktionen geben, und deren Untersuchung noch im Gange ist. Mit alkoholischer Phenyl-hydrazin-Lösung geht die Nitroverbindung unter Gasentwicklung und Erwärmung in Lösung, wie andere Nitrosokörper.

#### Oxymethyl-benzisoxazolon.

3 g Benzisoxazolon<sup>12)</sup> werden mit 16 ccm 10-proz. wäßriger Formaldehyd-Lösung bis fast zum Sieden erhitzt; es entsteht eine klare, manchmal etwas gefärbte Lösung. Nach Schütteln mit etwas Tierkohle und Filtrieren in der Hitze scheidet sich die Oxymethylverbindung in der Kälte in derben Krystallen aus. Ausbeute 2 g. Aus Wasser oder Benzol derbe, farblose Prismen, Schmp. 116—117°. Mäßig löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, leichter in Alkohol, kaum in kaltem, ziemlich leicht in heißem Benzol. Essigsäure-anhydrid löst kalt wenig, heiß leicht, beim Erkalten unverändert ausgeschieden (Übergang in die Methylenverbindung beim Erhitzen mit verd. Säure; Benzisoxazolon wird durch Essigsäure-anhydrid schon in der Kälte acetyliert). Die alkohol. Lösung gibt mit Ferrichlorid, im Gegensatz zu Benzisoxazolon, keine Färbung.

0.0920 g Sbst.: 0.1967 g CO<sub>2</sub>, 0.0387 g H<sub>2</sub>O. — 0.1329 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 736 mm, kor.).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 58.2, H 4.3, N 8.5. Gef. C 58.3, H 4.7, N 8.7.

Der Stoff löst sich in kalter Sodalösung kaum, spielend dagegen in kalter 2-n. Lauge, etwas schwerer in 2-n. Ammoniak. Die Laugen-Lösung gibt mit Benzoylchlorid sofortige Ausscheidung von *N*-Benzoyl-benzisoxazolon<sup>13)</sup>; aus Alkohol Schmp. 153—154°, Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat. Bei vorsichtigem Ansäuern mit verd. Salzsäure oder Essigsäure in der Kälte wurde meist eine fast farblose Ausscheidung erhalten, die mit dem Ausgangsstoff identisch war; manchmal eine mehr bräunliche Fällung, die in Alkohol

<sup>12)</sup> E. Bamberger und Pyman, B. 42, 2317 [1909].

<sup>13)</sup> Bamberger, a. a. O., S. 2321, 2322.

mit Ferrichlorid die von Bamberger beschriebene, für Benzisoxazon charakteristische Blaufärbung und Flockenbildung zeigte; auch hier aber zum Teil Ausgangsstoff (Übergang in die Methylenverbindung beim Erhitzen mit verd. Säure). Die Lösung in Ammoniak dagegen, wie auch die nachträglich mit Ammoniak erwärmte Laugen-Lösung, gab beim Ansäuern lediglich Benzisoxazon: nach Behandeln mit Essigsäure-anhydrid aus Alkohol Nadeln von *N*-Acetyl-benzisoxazon<sup>13)</sup>, identisch mit Vergleichspräparat. Dieser Versuch wurde auch mit dem aus der Nitrosoverbindung erhaltenen Oxymethyl-benzisoxazon ausgeführt.

o-Hydroxylamino-benzoesäure<sup>14)</sup> geht beim Erwärmen mit wenig Formaldehyd-Lösung leicht in Lösung, jedoch wurde in der Kälte nur ölige Ausscheidung, nicht die Oxymethylverbindung, erhalten. Beim Kochen von Hydroxylamino-benzoesäure mit viel verd. Schwefelsäure und wenig Formaldehyd bildet sich dagegen Methylen-bis-benzisoxazon; primäre Reaktion hier wohl der von Bamberger beschriebene, durch die Schwefelsäure bewirkte Ringschluß zu Benzisoxazon.

o-Hydroxylamino-benzoesäure-äthylester gab mit Formaldehyd-Lösung nur ölige Produkte.

#### Methylen-bis-benzisoxazon.

Aus Nitraldin: Man löst Nitraldin in der 6–8-fachen Menge konz. Ameisensäure, indem man die Temperatur bis fast zum Sieden steigen läßt. Bei größerem Maßstab muß etwas gekühlt werden, da sonst explosionsartiges Aufkochen stattfindet. Bei Eingießen in die 10-fache Menge Wasser wird die Methylenverbindung als breiiger Niederschlag ausgeschieden; im Filtrat Formaldehyd als o-Nitrophenyl-hydrazon identifiziert. Aus 2 g Nitraldin wurden so 0.6 g Methylenverbindung erhalten; nach Eindampfen des Filtrats im Vakuum wurden weitere Mengen davon gewonnen, aber durch braune Zersetzungsprodukte verunreinigt. Bei vorherigem Zusatz von etwas konz. Formaldehyd-Lösung zu der Ameisensäure bleibt nach Wasser-Zusatz die Lösung klar.

Aus der Nitrosoverbindung: siehe oben.

Aus Benzisoxazon: Dieses wird in der 40-fachen Menge 2-n. Salzsäure suspendiert, die  $\frac{1}{2}$  Mol. entsprechende Menge verd. Formaldehyd-Lösung zugefügt und gekocht; während der Ausscheidung der Methylenverbindung fügt man noch etwa die gleiche Menge Formaldehyd zu. (Ist von Anfang an ein größerer Überschuß von Formaldehyd zugegen, so erhält man auch in kochender verd. Säure nicht die Methylen-, sondern die Oxymethylverbindung.) Ausbeute ca. 70% der Theorie.

o-Nitroso-benzaldehyd<sup>15)</sup> wurde in gleicher Weise behandelt: Nur ein Teil ging beim Kochen in Lösung, in der Kälte Ausscheidung farbloser Nadeln von unverändertem Nitroso-benzaldehyd. Auch unter anderen Bedingungen wurde kein Übergang in die Benzisoxazon-Reihe bewirkt.

Aus Oxymethyl-benzisoxazon: 1.5 g in ca. 15 ccm Wasser heiß gelöst, 60 ccm 2-n. Salzsäure zugesetzt und zum Sieden erhitzt: Voluminöse, farblose Ausscheidung der Methylenverbindung, Formaldehyd-Geruch, kalt abgesaugt, im Filtrat Formaldehyd identifiziert. Ausbeute 1.1–1.3 g. Produkt hier meist schon genügend rein.

<sup>14)</sup> Bamberger, a. a. O., S. 2306.

<sup>15)</sup> Darstellung nach Bamberger, B. 51, 625 [1918].

Zur Reinigung, namentlich der aus Nitraldin gewonnenen Präparate, wird aus viel Methylalkohol und nötigenfalls noch aus wenig Aceton umkrystallisiert. Präparate aus allen 4 Quellen identisch: Aus Methylalkohol feine, lange, asbest-artige Nadeln, aus Aceton etwas derbere, aber ebenfalls weiche Nadeln. Schmp. in vorgeheiztem Bad bei nicht zu langsamem Erhitzen  $162^{\circ}$  unter mäßiger Zersetzung; bei langsamem Erhitzen tiefer, manchmal schon  $155^{\circ}$ . In kaltem Alkohol wenig, in heißem mäßig löslich, leicht in heißem Eisessig und Aceton, wenig in Äther und Chloroform. Heißes Wasser löst ein wenig, verd. Säure und kalte Lauge nicht.

0.1477 g Subst. (aus Nitraldin): 0.3456 g  $\text{CO}_2$ , 0.0470 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1647 g Subst.: 14.4 ccm N ( $20^{\circ}$ , 745 mm, korrr.). — 0.0784, 0.1182 g Subst. in 4.50 g Naphthalin:  $\Delta = 0.44^{\circ}$ ,  $0.65^{\circ}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 63.8, H 3.6, N 9.9, Mol.-Gew. 282.

Gef. „ 63.8, „ 3.6, „ 10.0, „ 261, 278.

Beim Kochen mit 2-n. Lauge geht der Stoff allmählich mit gelber Farbe in Lösung. Beim Ansäuern wurden mehrere saure Stoffe erhalten, die z. T. durch Äther getrennt werden konnten und deren Untersuchung noch im Gange ist. Anthranilsäure und Benzisoxazolon wurden unter den Spaltprodukten nicht gefunden.

Dagegen wurde 1 g des Stoffes mit 30 ccm 2-n. Lauge und überschüssigem Zinkstaub gekocht. Die nach einigen Minuten entstandene gelbliche Lösung wird bei weiterem Kochen allmählich fast farblos. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen und Absaugen vom Zinkstaub wurde konz. Salzsäure zugetropft, bis eine dichte, weiße Fällung entstand, diese mit wenig verd. Salzsäure ausgekocht: Rückstand 0.2 g, s. u. Die vereinigten Filtrate wurden nach Abstumpfen mit Soda ausgeäthert; der Äther-Rückstand, 0.6 g, zeigte alle Eigenschaften der Anthranilsäure, nach Reinigung (über das Perchlorat) Schmp. und Misch-Schmp.  $144^{\circ}$ , Acetylierungs-Produkt mit Vergleichspräparat von Acet-anthranilsäure identisch. Obengenannter Rückstand aus Eisessig krystallisierbar, aber nicht einheitlich, bei verschiedenen Versuchen verschiedene Schmelzpunkte. Anscheinend handelt es sich um Stoffe, die auch mit Lauge ohne Zinkstaub entstehen.

Beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure geht das Methylen-bis-benzisoxazolon innerhalb etwa 10 Min. in Lösung. Diese, nach Abstumpfen mit Soda ausgeäthert, gab einen Äther-Rückstand, der größtenteils in heißem Wasser schwer löslich war; durch Auskochen mit wenig Wasser usw. konnte nur wenig Anthranilsäure isoliert werden. Hauptmenge nicht einheitlich, anscheinend Gemisch der Stoffe, die sich aus Anthranilsäure und Formaldehyd bilden können.

Hrn. Dr. G. Källner danken wir für erfolgreiche Mitarbeit. Weitere Untersuchungen sollen unter Umständen auch auf andere Diazoverbindungen und andere *ortho*-Verbindungen ausgedehnt werden.