Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität
Erlangen und dem Laboratorium für angewandte Chemie
von E. Beckmann in Leipzig.

Ueber die Einwirkung
von Dichloressigsäure auf Anilin und Homologe;
von *Gustav Heller*.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingelaufen am 15. December 1907.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ ist dieser Gegenstand schon experimentell von mir behandelt worden und es sollen die beschriebenen Versuche durch die folgenden Beiträge ergänzt und erweitert werden.

Es wurde zunächst die auf Seite 257 erwähnte Nitrirung der Stilbendicarbonsäure und die darauf folgende Reduction wiederholt.

Für die Bereitung grösserer Mengen Stilbendicarbonsäure ist der sicherste Weg der, dass man das nach L. Chalanay und E. Knoevenagel²⁾ unter der Einwirkung von Jod und Natrium auf Benzylcyanid gebildete Dicyanstilben, dessen glatte Verseifung nach den üblichen Methoden Schwierigkeiten bietet, im Rohre mit Eisessig und Salzsäure auf 185° erhitzt. Das

¹⁾ Diese Annalen **332**, 247 u. ff.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 288.

erhaltene Diphenylmaleinsäureanhydrid wurde mit starker Salpetersäure nitrirt, ein Theil des amorphen Nitroproductes dann mit Permanganat oxydirt und dabei o-Nitrobenzoësäure in geringer Menge neben der p-Verbindung mit Bestimmtheit nachgewiesen. Die Reduction der nitrirten Stilbendicarbonsäure lieferte ein Gemisch von Säuren, darunter die p,p'-Diamidostilbendicarbonsäure (Seite 282), sowie eine gelbe Säure, welche in heissem Wasser leicht löslich war und deren Constitution wegen der geringen Menge nicht bestimmt werden konnte. Wahrscheinlich ist sie durch Nitrirung in Orthostellung und weitere Oxydation entstanden. Dass kein einfaches Gemenge von p- und o-Nitrostilbencarbonsäuren bei der Nitrirung sich bildet, geht aus den Resultaten der synthetischen Versuche hervor. Beide Nitrosäuren krystallisiren sehr leicht und ihre Mischung bleibt nie amorph, wie dies bei dem Reimer'schen Nitrirungsproducte der Fall ist.

Von den synthetisch dargestellten Stilbendicarbonsäuren fehlten noch die m-Verbindungen. Das zu ihrer Gewinnung nöthige m-Nitrobenzylcyanid ist zwar schon von Salkowsky³⁾ durch fractionirte Krystallisation der bei der Nitrirung von Benzylcyanid neben der p-Verbindung in geringer Menge entstehenden beiden Isomeren erhalten worden, aber auf diesem Wege nach eigenen Versuchen nicht mit Sicherheit gewinnbar.

Gabriel⁴⁾ hat die Substanz durch Umsetzung von m-Nitrobenzylchlorid mit Cyankalium in alkoholisch-wässriger Lösung erhalten, aber nur in öligor Form. Lässt man die Reaction sich bei nicht zu hoher Temperatur vollziehen, so krystallisirt das Umsetzungsproduct nach einiger Zeit und es kann so m-Nitrobenzylcyanid nach der Abscheidung einer nebenher entstehenden Substanz in beliebiger Menge dargestellt werden. Die weitere Verarbeitung geschah in ganz analoger Weise, wie bei der p- und o-Verbindung. Indes konnte die freie Amido-

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 506.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2064.

säure nicht durch Reduction erhalten werden und zwar aus dem Grunde, weil das m,m-Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid auffallend beständig gegen saure Reductionsmittel ist und davon kaum verändert wird. Eine glatte Reduction findet nur statt, wenn man die Verbindung zunächst durch wenig Alkali in die Säure überführt und diese dann mit Zinkstaub und Ammoniak erhitzt, wobei die Reaction auch nur bis zur Bildung der Azoxyverbindung fortschreitet, die sich auch in saurer Lösung nicht weiter reduciren lässt. Es gelingt indessen, das Amidocyanid durch mehrstündiges Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Kali-Natronlösung zu verseifen und daraus die Amidosäure abzuscheiden, wobei dieselbe in das Anhydrid übergeht. Dasselbe ist schwer löslich, hat charakteristische Eigenschaften, ist orange gefärbt und mit den Säuren aus Dichloressigsäure und Anilin nicht identisch.

Die auf Seite 285 gegebene Darstellung der Reduction der o,o-Dinitrostilbendicarbonsäure muss dahin ergänzt, beziehungsweise berichtigt werden, dass mit Zinnchlorür nur die Azoxyverbindung erhalten wird, während die o,o-Diamidostilbendicarbonsäure, welche mit der Säure aus Dichloressigsäure und Anilin vermuthlich identisch ist, bisher nicht synthetisch erhalten werden konnte.

Noch nicht untersucht war bisher das Verhalten der Dichloressigsäure gegen m-Toluidin. Der Versuch ergab, dass dasselbe in ähnlicher Weise einwirkt, wie Anilin. Es entstanden unter verschiedenen Versuchsbedingungen, gleichgültig ob ein oder zwei Mol. Base zur Verwendung kamen, zwei Substanzen, von welchen die eine sich in verdünnten Säuren und Alkalien löst, die andere dagegen in beiden Agentien unlöslich ist. Erstere Verbindung ist gelb, letztere röthlich gefärbt.

Ihren ganzen physikalischen und chemischen Eigenschaften, speciell dem Verhalten beim Schmelzen, der Farbe, sowie ihrer Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln nach sind die Verbindungen Homologe der Reactionsproducte von Dichloressigsäure und Anilin. Einen Unterschied davon zeigt nur das

eine der *m*-Toluidinderivate durch seine Löslichkeit in verdünnten Säuren. Nun wurde aber an unreinen Gemischen der beiden Säuren aus Anilin die Beobachtung gemacht, dass die Verbindungen in diesem Zustande sich erheblich leichter in verdünnten Mineralsäuren lösen.

Somit dürfte die Annahme gerechtfertigt sein, dass bei der Wechselwirkung von Dichloressigsäure und *m*-Toluidin Diamidodimethylstilbendicarbonsäuren und deren Toluide entstehen. Die Reindarstellung der Verbindungen, welche wahrscheinlich auch Gemenge von isomeren Substanzen darstellen, war nicht möglich.

Da somit drei principiell verschiedene Reactionen festgestellt waren, nach denen die Dichloressigsäure mit aromatischen Basen reagiren kann, wurde die Umsetzung auch auf die sechs isomeren Xylidine ausgedehnt, in der Erwartung, dass hier noch eine neue Reaction eintreten würde. Diese Annahme erwies sich als richtig. Das *p*-Xylidin giebt in glatter Weise eine Verbindung, welche sich von der primär entstehenden Di-*p*-xylidoessigsäure in der Art ableitet, dass beide basische Reste sich umgelagert haben zu einer Amidocarbonsäure von der Formel $\text{HOOC}-\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2$. Die gut charakterisirte Verbindung kuppelte mit zwei Mol. β -Naphtol, so dass über ihre Zusammensetzung kein Zweifel herrschen kann.

Diese Thatsache liess es nun angezeigt erscheinen, die von Paul J. Meyer beschriebene Di-*o*-toluidoessigsäure näher zu untersuchen. Leider sind die Derivate nicht sehr gut charakterisirt und musste deshalb von einer eingehenden Untersuchung abgesehen werden. Sehr wahrscheinlich ist es aber, dass diese Säure nicht die angenommene Constitution besitzt, sondern halbseitig umgelagert ist, also die Formel:

besitzt.

Ganz ähnliche Reactionen zeigt die Säure aus m-Xylidin-1,2,3; hier hinderte namentlich die schwere Löslichkeit der Derivate die genügende Charakterisirung.

Die gleiche Umsetzung wie p-Toluidin zeigten m-Xylidin-1,3,4, m-Xylidin-1,3,5, o-Xylidin-1,2,4, von denen die beiden ersten bezüglich ihrer Reactionsproducte mit Dichloressigsäure genauer untersucht wurden. Abweichend ist hier nur die grössere Beständigkeit des primär entstehenden Oxindol-derivates und die in Folge dessen nothwendig werdenden anderen Oxydationsbedingungen. Im ersteren Falle lässt sich die Ueberführung in das Dimethylisatinxylidid mittelst Brom, im zweiten mit Hülfe von Jod durchführen; diese Substanzen werden dann aber gleich gespalten, so dass als Endproducte die Dimethylisatine selbst erscheinen.

Das o-Xylidin-1,2,3 schliesslich reagirt dem Anilin analog.

Da es, wie schon erwähnt ist, nicht möglich war, die Reactionsproducte der einzelnen Basen in allen Fällen genügend zu charakterisiren, so sind die betreffenden Versuche im experimentellen Theile nicht aufgeführt und sollen eventuell später näher beschrieben werden; dagegen liess sich die Art der Umsetzung in jedem Falle mit Sicherheit feststellen, wobei noch zu bemerken ist, dass die einzelnen Basen durchweg in dem jeweiligen Sinne einheitlich reagiren.

Die verschiedenen Umsetzungen können in folgende Klassen eingetheilt werden, wobei der Reactionsverlauf nach dem bisher vorliegenden Material in übersichtlicher Weise skizzirt ist.

I.

Dieser einfachste Fall ist bisher nicht beobachtet worden, es tritt vielmehr stets Umlagerung ein.

II.

Die Reaction erfolgt wahrscheinlich bei o-Toluidin und m-Xylidin-1,2,3.

III.

Diese Umsetzung ist nachgewiesen für p-Xylidin.

IV.

Dieser Verlauf ist sehr wahrscheinlich gemacht für Anilin, m-Toluidin, o-Xylidin-1,2,3.

V.

Nachgewiesen ist diese Bildung für p-Toluidin, m-Xylidin-1,3,4, m-Xylidin-1,3,5, o-Xylidin-1,2,4.

Es wird der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein, die geschilderten Reactionen, soweit sie noch nicht vollständig sicher gestellt sind, zu vertiefen.

Experimenteller Theil.

Stilbendicarbonsäureanhydrid.

Ein Theil Dicyanstilben wurde mit zehn Theilen Eisessig und $1\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Salzsäure fünf bis sechs Stunden auf 185° erhitzt; der Röhreninhalt bildet nach dem Erkalten feine Nadeln neben grossen, würfelförmigen Krystallen, welche Stilbendicarbonsäure und ihr Amid sind. Dieselben wurden durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht und aus der von etwas unverändertem Cyanid abfiltrirten Lösung durch Säuren Diphenylmaleinsäureanhydrid abgeschieden, welches aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 157° zeigte.

Nitrirung des Stilbendicarbonsäureanhydrids.

Zur Nitrirung wurde ein Theil der Verbindung in zehn Theile in Eis gekühlte, farblose Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 eingetragen und eine halbe Stunde bei 0° , dann eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die Säure als farblose Masse ab, welche nicht einheitlich ist und sich durch Krystallisation nicht zerlegen lässt.

Zur Constitutionsbestimmung wurden 0,6 g der Säure in verdünnter Natronlauge gelöst und heiss Permanganatlösung zugegeben, bis auf weitere Zugabe von Permanganat keine Einwirkung mehr stattfand. Es wurde dann mit wenig Bisulfit entfärbt, filtrirt und angesäuert. Die erhaltene Nitrobenzoësäure bestand grösstentheils aus p-Verbindung. Zur Trennung von der isomeren Substanz wurde die Nitrosäure mit Baryumcarbonat und ziemlich viel Wasser bis zur neutralen Reaction gekocht und heiss filtrirt. Es schieden sich beim Erkalten nur Spuren eines Baryumsalzes ab, welches sich nicht mit Sicherheit als der m-Nitrobenzoësäure angehörig betrachten liess. Das Filtrat lieferte nach dem Eindampfen ein Barytsalz,

aus dem reine p-Nitrobenzoësäure vom Schmelzp. 238° in Freiheit gesetzt werden konnte. Die Mutterlauge vom Barytsalz ergab schliesslich ein Gemenge von p- und o-Nitrobenzoësäure, letztere wurde durch die Krystallform (lange Nadeln) und den Geschmack identificirt.

Reduction der nitrirten Stilbendicarbonsäure.

2,4 g Nitroproduct wurden bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 10,8 g Zinnchlorür in der gleichen Menge Wasser und der doppelten concentrirter Salzsäure mehrere Stunden stehen gelassen; dabei findet allmähliche partielle Lösung und Abscheidung eines Zinndoppelsalzes statt. Es wurde dann auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Veränderung nicht mehr zu bemerken war. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz (A) wurde von der Flüssigkeit (B) getrennt und beide heiss mit Schwefelwasserstoff behandelt. A lieferte nach dem Filtriren eine schwach gelbe Lösung, aus der sich nach dem Eindampfen gelbe Krystalle in geringer Menge abschieden. Dieselben lösen sich in organischen Lösungsmitteln nur sehr schwierig, dagegen leicht in verdünnten Säuren, Soda und Natriumacetatlösungen, werden auch von heissem Wasser leicht aufgenommen und scheiden sich nach dem Erkalten in feinen, verwachsenen Nadeln ab. Die Substanz begann sich gegen 130° zu färben und zersetzte sich allmählich gegen 180° .

Die entzinnte Lösung B wurde ebenfalls eingedampft, wobei sich zunächst beim Erkalten eine geringe Menge Nitroresp. Azoxyverbindung ausschied (anscheinend ein Gemenge von o- und m-Verbindung, welche unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht glatt reducirt werden); das Filtrat hiervon lieferte auf Zugabe von Natriumacetatlösung p,p-Diamidostilbendicarbonsäure, welche durch ihre Farbe und Eigenschaften mit der beschriebenen Verbindung identificirt wurde.

m-Nitrobenzylcyanid,

10 g *m*-Nitrobenzylchlorid wurden mit 45 g Alkohol und einer Lösung von 2 g Cyankalium in 4 g Wasser auf 50—60° erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei nur schwach dunkel und scheidet Chlorkalium ab. Wenn die Menge desselben nicht mehr zunimmt, was nach 1½—2 Stunden der Fall ist, versetzt man mit Wasser und verdunstet den Alkohol auf dem Wasserbade, wobei das Reactionsproduct als dunkles Oel zurückbleibt, welches nach einiger Zeit erstarrt. Ausbeute 5 g. Zur Reinigung wurde das Product in Benzol gelöst, auf Zusatz von Lignoïn erfolgt allmählich Krystallisation. Die Verbindung kann indessen so nicht rein erhalten werden. Man muss nunmehr mit kaltem Aether extrahiren, welcher nur das Cyanid aufnimmt und nach dem Concentriren scheidet Lignoïn die reine Substanz ab. Schmelzp. 61—62°.

0,0666 g gaben 10,3 ccm Stickgas bei 17,5° und 736 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_6O_2N_2$	
N	17,28	17,32

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, sehr leicht in Aceton und Chloroform, schwer in Lignoïn.

Die von Aether aus dem Rohcyanid nicht gelöste Substanz wird von heissem Alkohol aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten in kurzen, verwachsenen Krystallen vom Schmelzpunkt 149°, welche nicht weiter untersucht wurden.

m,m-Dinitrodicyanstilben,

4,8 g *m*-Nitrobenzylcyanid (es wurde ein einmal krystallisiertes Rohproduct verwandt) wurden in 24 g wasserfreiem Methylalkohol gelöst, in Eis gekühlt, eine Lösung von 7,7 g Jod in 25 g wasserfreiem Aether zugegeben und unter fortwährender Kühlung 1,6 g Natrium in 16 g Methylalkohol zutropfen gelassen. Schon während der Reaction scheidet sich das Condensationsproduct krystallinisch aus, ein Farbumschlag tritt nicht ein. Ausbeute 3,2 g.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol, Toluol, Chloroform und Eisessig, leichter in heissem Aceton; sie krystallisirt je nach Lösungsmittel in kurzen Stäbchen oder kleinen, sechsseitigen, fast farblosen Plättchen. Schmelzp. 233° unter Dunkelfärbung.

0,1791 g gaben 27,5 ccm Stickgas bei 17° und 735 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_8N_4O_4$	
N	17,5	17,23

m,m-Diamidodicyanstilben.

Die Nitroverbindung wurde in heissem Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Zinnchlorür in concentrirter salzsaurer Lösung versetzt. Bei fortschreitender Reduction färbt sich die Flüssigkeit gelb. Es wurde schliesslich noch etwas Salzsäure zugegeben, worauf sich allmählich das Zinndoppelsalz in farblosen Krystallen absonderte. Dieselben wurden in heissem Wasser suspendirt, mit Natronlauge versetzt und es schied sich dann das orangegelbe Cyanid aus. Dasselbe krystallisirt aus heissem

Alkohol in gebogenen, verschlungenen Fäden vom Schmelzpunkt 187° , ist löslich in heissem Benzol, Chloroform, schwer löslich in Ligroin. Das salzsaure Salz ist farblos und schwer löslich in Wasser.

0,1103 g gaben 20,9 ccm Stickgas bei 14° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{12}N_4$	
N	21,54	21,64

m,m-Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid.

1 g Cyanid wurde mit 15 g Eisessig und $1\frac{1}{2}$ g concentrirter Salzsäure sechs Stunden im Rohre auf 185 — 190° erhitzt. Die kaum gefärbte Flüssigkeit schied beim Erkalten Krystalle ab (0,8 g). Dieselben wurden durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht, worauf beim Ansäuern das Anhydrid ausfiel. Die Substanz ist schwer löslich in heissem Alkohol, Toluol, ziemlich leicht in heissem Aceton und Eisessig und krystallisirt daraus beim Erkalten, aus letzteren Lösungsmitteln in langen, farblosen Nadeln. Schmelzp. 249 — $249,5^{\circ}$.

Von Soda wird die Verbindung nur schwierig, erst beim Kochen gelöst.

0,1409 g gaben 0,291 CO_2 und 0,0323 H_2O .

0,1264 g „ 9,5 ccm Stickgas bei $18,5^{\circ}$ und 737 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_8O_7N_2$	
C	56,47	56,33
H	2,35	2,54
N	8,24	8,39

m,m-Azoxystilbendicarbonsäureanhydrid.

In saurer Lösung gelang die Reduction nicht.

1,4 g Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid wurden mit der doppelten Menge Wasser und tropfenweisem Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht, dann 10 g Ammoniak zugefügt und mit Zinkstaub auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Flüssig-

keit rein gelbroth wird. Nach dem Filtriren wurde mit Essigsäure versetzt und erwärmt, um die Substanz in den krystallinischen Zustand überzuführen; sie bildet dann ein hellgelbes Pulver. Dasselbe enthält noch Zink, wurde deshalb nochmals mit verdünnter Salzsäure erhitzt, wieder filtrirt und ausgewaschen und war nun aschefrei. Die Substanz war in allen geprüften Lösungsmitteln unlöslich oder schwer löslich, so dass sie nicht krystallisirt werden konnte. Die in Folge dessen nicht ganz scharfen Analysenzahlen lassen keine andere Deutung zu als die oben angenommene. Die Verbindung ist unlöslich in Salzsäure, concentrirte Schwefelsäure löst mit rothgelber Farbe; von Soda wird sie schon in der Kälte allmählich aufgenommen. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt und färbt sich von 245° an langsam dunkel und sintert zusammen. Sie liess sich nicht weiter reduciren.

- I. 0,1559 g gaben 0,3819 CO₂ und 0,0403 H₂O.
 0,1501 g „ 0,3659 CO₂ „ 0,0383 H₂O.
 II. 0,1747 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 17,5° und 733 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
	C ₁₀ H ₃ O ₄ N ₂	I.	II.
C	65,75	66,80	66,48
H	2,74	2,83	2,83
N	9,6	9,96	—

. *m,m-Diamidostilbendicarbonsäureanhydrid.*

m,m-Diamidodicyanstilben wurde in heissem Alkohol gelöst und mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Kali und Natronhydrat so lange erhitzt (vier bis fünf Stunden), bis die rothgelbe Farbe in ein helles Gelb verwandelt war und sich nicht weiter änderte. Es wurde jetzt Wasser zugesetzt, der Alkohol verdampft, nach dem Erkalten filtrirt und mit Essigsäure angesäuert, worauf die Ausscheidung des Reactionsproductes erfolgte. Dasselbe ist in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich, löst sich aber in Benzoësäureester, besser noch, in Aethylenbromid und scheidet sich daraus in structurlosen hellrothen Aggregaten ab, enthält aber dann noch erhebliche

Mengen Asche. Da die weitere Reinigung mit geringen Mengen Material nicht gelang, wurde die Substanz in diesem Zustande analysirt und die gewogene Asche auch für die N-Bestimmung in Rechnung gezogen.

0,1283 g gaben 0,3204 CO_2 und 0,0488 H_2O .

0,0919 g „ 7,8 ccm Stickgas bei 24° und 741 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$	
C	68,57	68,11
H	4,28	4,23
N	10,0	10,38

o,o-Azoxystilbendicarbonsäureanhydrid.

Wird die feingepulverte o,o-Dinitrostilbendicarbonsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung auf dem Wasserbade erhitzt, so färbt sie sich allmählich gelb, ohne in Lösung zu gehen. Nachdem keine Aenderung mehr zu bemerken war, wurde das Product abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch auch keine Veränderung erfolgte. Die Substanz wurde jetzt mit Wasser und wenig verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht; auf Zusatz von concentrirter Lauge schied sich beim Erkalten das Natronsalz in schwach gelben, büschelförmig vereinigten Nadeln ab. Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Säure ist ganz schwach gelb und entspricht in ihren Eigenschaften dem m,m-Azoxystilbendicarbonsäureanhydrid; sie ist unlöslich in Säuren und wird wie jene Verbindung schon von verdünnter Sodalösung allmählich mit hellgelber Farbe aufgenommen. Organische Lösungsmittel sind fast ohne Einwirkung. Bei 270° ist sie noch unverändert.

0,0474 g gaben 4,2 ccm Stickgas bei 26° und 745 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$	
N	9,6	9,62

Dieselbe Substanz resultirte anscheinend, wie nur mit geringen Mengen Substanz festgestellt werden konnte, beim Kochen der Nitroverbindung mit Zinkstaub und Ammoniak.

Indess scheint die Reduction weiter zu gehen, wenn man die Nitroverbindung in Eisessiglösung mit Zinnchlorür reducirt. Nach längerem Kochen scheidet sich ein Theil des Zinndoppelsalzes, der Rest auf Zusatz von etwas Wasser ab. Es war aber nicht möglich, die Substanz aschefrei darzustellen; es scheint jedoch das erhaltene Product den Verbindungen aus Dichloressigsäure und Anilin sehr ähnlich zu sein. Berücksichtigt man ferner, dass die beiden isomeren Substanzen (para und meta) in ihrem Verhalten den fraglichen Verbindungen in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse ausserordentlich gleichen, aber dem Aussehen (roth resp. rothgelb) nach davon verschieden sind, dass ferner in beiden Fällen die Amidocyane dieselbe Färbung haben wie die Amidosäuren, so spricht auch der Umstand, dass das o-Amidocyanid gelb und auffallend schwer löslich ist, dafür, dass die zugehörige Säure denselben Farbenton und gleiche Eigenschaften besitzt, wie die in Rede stehenden.

Die früher geäusserte Annahme⁵⁾, dass das Material leichter beschaffbar werden würde, da das o-Nitromandelsäurenitril durch Alkali anscheinend in Di-o-nitrostilbendicarbonsäure verwandelt würde, bestätigte sich nicht. Es entsteht dabei im Wesentlichen o-Nitrosobenzoësäure⁶⁾.

Einwirkung von Dichloressigsäure auf m-Toluidin.

2,6 g Dichloressigsäure (ein Mol.) wurden mit 15 ccm Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisirt. Nach Zugabe von 3 g krystallisirtem Natriumacetat und 2,2 g m-Toluidin (ein Mol.) wurde fünf bis sechs Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich die Base allmählich unter schwacher Färbung in das Reactionsproduct umwandelt. Die erkaltete Masse wird von der wässrigen Schicht getrennt und mit verdünnter Salzsäure behandelt; dabei geht ein Theil der Sub-

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 948.

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2335, 2338.

stanz mit gelber Farbe in Lösung, während der andere Theil sich in ein rothgelbes Pulver verwandelt. Letzteres ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, leichter in heissem Eisessig und Alkohol, ohne indessen daraus zu krystallisiren, ferner unlöslich in Soda. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz von 200° an langsam dunkel, ist bei 260° noch nicht geschmolzen und bläht sich beim höheren Erhitzen langsam auf.

Aus der salzsauren Lösung wird die freie Amidoverbindung durch essigsames Natron in gelben Flocken ausgefällt, welche sich in Soda leicht lösen. Versuche zur Reinigung beider Substanzen lieferten keine krystallisirten Verbindungen, so dass die weitere Untersuchung unterbleiben musste. Sicher gestellt ist indessen durch das Verhalten der Substanzen, dass dieselben Homologe der Säuren aus Dichloressigsäure und Anilin und das homologe Toluidid sind.

Einwirkung von Dichloressigsäure auf m-Xylidin-1,3,4.

(Zum Theil mit Dr. P. Leyden.)

19,5 g Dichloressigsäure wurden mit Kalilauge genau neutralisirt, 21 g Natriumacetat zugegeben und mit Wasser auf das Gesamtgewicht von 147 g gebracht; nach Zusatz von 37,2 g m-Xylidin wurde 24 Stunden unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Die Base hatte sich dann in eine hellrothe, körnige Krystallmasse verwandelt. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wurde die Substanz mit Alkohol verrieben und es hinterblieben nach dem Filtriren 28,8 g hellgelbe, verfilzte Nadeln. In reinem Zustande ist die Substanz farblos; sie ist aber in diesem Zustande schwer zu erhalten, da sie oberflächlich leicht, wenn auch immer nur in geringer Menge oxydirt wird. Die Neigung zur Oxydation ist lange nicht so gross, wie bei der entsprechenden Verbindung aus p-Toluidin; dort wird in der Regel das Isatinderivat als Hauptreactionsproduct erhalten, während hier die primäre Substanz bei weitem überwiegend entsteht. Erschwert wird die Reinigung ferner durch die geringe Löslichkeit in organischen

Lösungsmitteln. Von siedendem Toluol wird die Verbindung aufgenommen und krystallisirt dann in schwach fleischfarbenen, sehr feinen Nadeln, welche sich von 220° ab dunkel färben und gegen 234° geschmolzen sind. Am bequemsten ist die Reinigung durch fortgesetzte Extraction im Soxhlet'schen Apparate mit Chloroform, wobei sich die Substanz allmählich im unteren Kolben ansammelt.

0,1529 g gaben 0,4352 CO₂ und 0,0964 H₂O.

0,1444 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 13,5° und 757 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₂₀ ON ₂	
C	77,14	77,62
H	7,14	7,00
N	10,00	10,04

Wegen der oberflächlichen Oxydation der Verbindung fielen die Analysenzahlen nicht ganz scharf aus. Die Formel der Substanz ist

und sie hat die Bezeichnung m-Xylido-2,4-dimethyloxindol.

Sie wird nur von ganz concentrirter Salzsäure gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Ammoniakalische Silberlösung wirkt auf die alkoholische Lösung unter Spiegelbildung ein.

2,4-Dimethylisatin,

Für die Ueberführung in das zugehörige Isatin erwies sich die Oxydation mit Brom in Eisessig als sehr bequem. 7 g

Oxindolkörper wurden mit der zwanzigfachen Menge Eisessig durch Erhitzen gelöst und nach dem Abkühlen, wobei die Substanz meist wieder auskrystallisierte, 4 g Brom (ein Mol.) in 25 g Eisessig allmählich zugegeben, wobei die Verbindung in Lösung geht; es wurde dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die anfangs rothbraune Farbe der Lösung geht dabei über Grün in Hellroth über und die Reaction verläuft in der Weise, dass das Oxindolderivat zunächst bromirt wird, indem ein Bromatom in das Molekül eintritt. Durch Erhitzen erfolgt dann Bromwasserstoffabspaltung unter Bildung des Isatinderivates und darauf Ablösung des Xylidins und Bildung von Dimethylisatin.

Man verdünnt mit der gleichen Menge Wasser und filtrirt nach längerem Stehen. 2,1 g Ausbeute. Zur Reinigung wird das Product in verdünntem Alkali aufgenommen, wobei die Farbenerscheinung der alkalischen Isatinlösung auftritt und aus dem Filtrate das Dimethylisatin durch Ansäuern als hellrother Niederschlag ausgefällt. Derselbe wird in heisser 50-procentiger Essigsäure gelöst und mit Wasser versetzt, worauf sich die Substanz beim Erkalten in feinen, ausgezackten Blättern und Stäbchen ausscheidet. In heissem Wasser ist sie schwer löslich. Aus heissem Benzol krystallisirt die Verbindung in gelblichen Nadeln, die aber wohl keine tautomere Form dar-

stellen, da sie sich in Alkali mit derselben Farbenerscheinung lösen. Die Substanz zeigt die Indopheninreaction und schmilzt bei 243° . Sie ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Aceton und Chloroform, kaum löslich in Ligroin.

0,1761 g gaben 0,4381 CO_2 und 0,0756 H_2O .

0,1153 g „ 8,1 ccm Stickgas bei 14° und 756 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$	
C	68,57	67,85
H	5,14	4,77
N	8,00	8,18

Brom-m-xylydo-2,4-dimethyloxindol.

Man kann bei der Bromirung die Reaction auch auf der ersten Stufe festhalten, wenn man nach Zugabe des Broms, ohne erst zu erwärmen, mit Wasser versetzt, worauf sich alsbald farblose, bromhaltige Nadeln ausscheiden. Zur Entfernung von etwas Oxydationsproduct wird mit Alkohol angerührt und nach dem Absaugen und Trocknen aus Toluol krystallisirt. Die Substanz beginnt sich gegen 185° zu färben und schmilzt gegen 215° . Sie ist schwer löslich in heissem Aceton, Alkohol und Chloroform.

0,1754 g gaben 0,3846 CO_2 und 0,0797 H_2O .

0,1586 g „ 10,55 ccm Stickgas bei $14,5^{\circ}$ und 758 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}_2\text{Br}$	
C	60,17	59,80
H	5,29	5,05
N	7,80	7,80

2,4-Dimethylisatinphenylhydrazon.

$\frac{1}{2}$ g Substanz wurde in 50-procentiger Essigsäure heiss gelöst und Phenylhydrazin zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich gelb und scheidet das Hydrazon in feinen Nadeln ab. Die Substanz ist schwer löslich in heissem Benzol und Ligroin, leichter in Aceton und Chloroform. Sie krystallisirt aus der

ungefähr 400-fachen Menge absolutem Alkohol beim Erkalten in dünnen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpt. 272° .

0,1175 g gaben 16,5 ccm Stickgas bei 15° und 757 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{15}ON_8$	
N	15,85	16,28

Dichloressigsäure und m-Xylidin-1,3,5.

Der Ansatz wurde in denselben Verhältnissen genommen, wie beim m-Xylidin-1,3,4 und die Base in chemisch reinem Zustande verwandt. Die Reaction ging langsam von statten und es schieden sich allmählich schwach gefärbte Krystalle aus. Nach 20 Stunden wurde filtrirt und das Product mit Aether gewaschen. Aus 4,2 g Dichloressigsäure wurden 4,6 g erhalten, welche sich durch ihre Eigenschaften als isomeres Oxindolderivat erwiesen.

3,5-Xylido-3,5-dimethyloxindol.

Die erhaltene Substanz war einheitlich, erwies sich als schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und krystallisirte aus Aethylenbromid in Nadeln oder aus vielem Essigester nach dem Concentriren in kleinen Krystallen. Die Neigung zur Oxydation ist bei mässiger Temperatur geringer als bei den Isomeren; in der Hitze erfolgt die Sauerstoffaufnahme indessen leichter, wie sich daran zeigt, dass die Substanz unter Rothfärbung schmilzt (bei 250°) und auch schon vorher von Färbung begleitete Sinterungserscheinungen zeigt.

0,0839 g gaben 7,4 ccm Stickgas bei $15,5^{\circ}$ und 750 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{20}ON_2$	
N	10,0	10,17

3,5-Dimethylisatin.

Die Oxydation des Oxindolderivates gelang nicht mit Brom. Beim Zusammengeben der äquivalenten Menge in Eisessig fand

zwar partielle Lösung und Ausscheidung des bromhaltigen Derivates statt, aber beim Erwärmen auf dem Wasserbade erfolgte nur geringe Rothfärbung und auch nach längerem Erhitzen fiel beim Verdünnen mit Wasser farblose Substanz aus. Indessen gelang die Bildung der gewünschten Verbindung mittelst Jod.

1,4 g Xylidodimethyloxindol wurden in der zwanzigfachen Menge Eisessig gelöst, 1,3 g Jod zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei allmählich Lösung und Rothfärbung erfolgte. Nach einer halben Stunde wurde mit Wasser verdünnt und auskrystallisiren gelassen. Die abgeschiedene Substanz wurde in Alkohol gelöst und durch Ansäuern des Filtrates in hellgelben Flocken gewonnen. Die Farbenerscheinung der alkalischen Lösung ist die bekannte. Die Verbindung löst sich schwer in heissem Wasser, Benzol, leichter in Aceton und Alkohol und zwar mit gelber Farbe; sie krystallisirt aus heissem Xylol in Nadeln, die zu Zwillingen verwachsen sind oder in Büscheln von gelber Farbe mit geringer Orangenüance und dem Schmelzp. 238—239°. Die Indopheninreaction erfolgt ziemlich langsam, auch geht die Farbe der Schwefelsäure nicht über Grün hinaus.

0,1095 g gaben 8,0 ccm Stickgas bei 16,5° und 748 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_9O_2N$	
N	8,0	8,35

3,5-Dimethylisatinphenylhydrazon.

Die Verbindung wird durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Isatins mit essigsauerm Phenylhydrazin erhalten und scheidet sich schon in der Wärme in Nadeln ab. Sie ist leicht löslich in heissem Benzol, Aceton, Eisessig, Essigäther und krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in langen, seideartigen, gelben Nadeln von demselben Schmelzp. 238° bis 239°, den das zu Grunde liegende Dimethylisatin zeigt.

0,1064 g gaben 14,7 ccm Stickgas bei 15,5° und 755 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{15}ON_3$	
N	15,85	16,02

Dichloressigsäure und p-Xylidin.

(Zum Theil mit Dr. P. Leyden.)

Auch dieser Versuch wurde mit denselben Mengenverhältnissen der angewandten Substanzen durchgeführt. Die Base färbt sich beim Erhitzen des Ansatzes auf dem Wasserbade allmählich dunkler und verdickt sich unter Ausscheidung des Reactionsproductes. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit Alkali aufgenommen, wobei nur Spuren ungelöst blieben, und durch Ausäthern von überschüssiger Base befreit. Auf Zusatz von Essigsäure zur filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Reactionsproduct als hellgelber Niederschlag ab, welcher beim Stehen krystallinisch wird. Ausbeute 29 g aus 19,5 g Dichloressigsäure. Die Substanz wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, wobei 0,93 g einer gelben Substanz ungelöst blieben. Diese charakterisirte sich durch ihr Verhalten als Homologes des Reactionsproductes aus Dichloressigsäure und Anilin; es muss aber in Betracht gezogen werden, dass diese geringe Menge von einer Verunreinigung der angewandten Base herrühren kann.

Das Filtrat schied auf Zusatz von rauchender Salzsäure ziemlich rasch ein salzsaures Salz aus. Dasselbe wurde mehrmals in der Weise umkrystallisirt, dass in wenig Wasser gelöst und heiss mit dem gleichen Volumen rauchender Säure versetzt wurde. Die völlige Reinigung des Salzes wird etwas beschleunigt, wenn man dasselbe einmal in verdünnter Lösung mit Natriumacetat versetzt, worauf die freie Amidocarbonsäure allmählich auskrystallisirt, während aus weniger verdünnten Lösungen in der Regel ein basisches Salz sich abscheidet. Hieraus lässt sich dann ein ganz farbloses Salz, welches zwei

Mol. Salzsäure an ein Mol. Diamido-p-xylylessigsäure gebunden enthält, in Knollen erhalten, die aus feinen Nadeln bestehen.

0,1794 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,1368 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{22}O_2N_2 \cdot 2HCl$	
Cl	19,12	18,87

Die freie Amidocarbonsäure wird auch gewonnen, wenn man die verdünnte wässrige Mineralsalzlösung erhitzt, wobei zunächst Lösung und dann Krystallisation erfolgt. Die Verbindung ist in organischen Solventien sehr schwer löslich und wird am besten durch Umsetzung der sehr verdünnten Salzlösung mit Natriumacetat erhalten, worauf sich die Säure allmählich in feinen, farblosen Krystallkörnern vom Schmelzpt. 245° (Gasentwicklung) abscheidet. Sie hat wahrscheinlich die Formel

0,1869 g gaben 15,6 ccm Stickgas bei 15,5° und 738 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{22}O_2N_2$	
C	9,39	9,47

Charakteristisch wegen seiner Schwerlöslichkeit ist das schwefelsaure Salz. Zu seiner Darstellung wurde 1 g salzsaure Verbindung in der 50-fachen Menge Wasser gelöst und in der Hitze mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, worauf die Verbindung sich in farblosen Knollen, welche sich aus feinen Nadelchen zusammensetzen, abscheidet. Sie wurde noch warm filtrirt und im Vacuum getrocknet.

0,1720 g gaben 0,342 CO₂ und 0,093 H₂O.

0,1723 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 15,5° und 762 mm Druck.

0,1791 g „ 0,1094 BaSO₄.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$	Gefunden
C	54,55	54,23
H	6,11	6,01
N	7,09	7,14
S	8,35	8,38

Di-benzoylamido-p-xylylessigsäure,

Die Verbindung scheidet sich auf Zugabe von Benzoylchlorid zur sodaalkalischen Lösung der Säure krystallisirt ab und zwar wesentlich als freie Säure ⁷⁾. Sie ist in heissem Aceton und Toluol schwer löslich, leichter in Eisessig und Chloroform und wird aus diesem Lösungsmittel auf Zusatz von Petroläther in mikroskopischen Nadelchen erhalten vom Schmelzpunkt 182—183°.

0,0705 g gaben 3,35 ccm Stickgas bei 15,5° und 771 mm Druck.

	Berechnet für $C_{32}H_{40}N_2O_4$	Gefunden
N	5,53	5,64

Di-p-xylylessigsäuredisazo-β-naphtol,

Durch Diazotiren von 1 g salzsaurem Salz mit zwei Mol. Nitrit und Eingiessen in eine Lösung aus 0,87 g β-Naphtol, 2 g Aetzkali und 20 g Wasser wurde die Verbindung als scharlachrothes Salz abgeschieden, welches in überschüssigem Alkali schwer löslich ist und erst nach völligem Auswaschen anfang in Lösung zu gehen. Es wurde in viel heissem Wasser gelöst und durch Zusatz von Mineralsäure die freie Azocarbonsäure

⁷⁾ Diese Thatsache habe ich verschiedentlich beobachtet bei der Benzoylirung von Amidocarbonsäuren, wenn das Natronsalz der benzoylirten Säure, wie im vorliegenden Falle, in überschüssigem Alkali unlöslich ist. Die Umsetzung findet demnach nach folgendem Schema statt:

erhalten. Sie ist löslich in heissem Toluol und Aceton, etwas schwerer in Alkohol. Man erhält sie in langen, rothen, bronzeglänzenden Nadeln durch Lösen in warmem Chloroform und Zusatz von Ligroin bis zur Trübung. Die Verbindung erweicht gegen 195° und schwillt beim höheren Erhitzen allmählich an.

0,1592 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei $15,5^{\circ}$ und 736 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{38}H_{32}O_4N_4$	
N	9,21	9,39

Nachschrift.

Die inzwischen erfolgte Publication von J. Ostromisslensky⁸⁾ über das gleiche Thema ist nicht geeignet, meine Untersuchung in andere Bahnen zu lenken.

Ich will es gar nicht in Abrede stellen, dass es möglich ist, die Umsetzung der Dichloressigsäure mit aromatischen Basen wenigstens theilweise in demselben Sinne zu führen, hielt es aber für vorthellhaft, eine Versuchsbedingung zu finden, bei der die Reaction mit den einzelnen Basen möglichst einheitlich verläuft, was mir ja auch gelungen ist; dabei stellte es sich denn heraus, dass die einzelnen Amine in verschiedener Weise reagiren können, wodurch also das geeignete Beobachtungsfeld für die Differenzirung der Reactionen gegeben war. Herr Ostromisslensky hat nun andere, schon von P. J. Meyer vorgezeichnete Bedingungen gewählt und erhält natürlich auch andere Resultate.

Wie soll man aber das nun verstehen, wenn er sagt, dass nach seinen Untersuchungen die Reaction stets in derselben Richtung (thatsächlich sind nur drei Basen berücksichtigt) vor sich geht, und im experimentellen Theile angiebt, dass er beim o-Toluidin nur 17 pC. und beim Anilin 24 pC. der theoretischen Menge des erwarteten Reactionsproductes erhalten hat. That-

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 4972.

sächlich sind also bei ihm diese Prozesse nur Nebenreactionen, während die Hauptumsetzungen gar nicht berücksichtigt sind.

Dass ferner die in überwiegender Menge erscheinende Säure aus Dichloressigsäure und o-Toluidin nicht die von P. J. Meyer vermuthete Constitution besitzt, ist, wie in dieser Abhandlung erwähnt ist, auch von mir gefunden, aber aus den dort angegebenen Gründen nicht experimentell behandelt worden. Die Angaben von Ostromisslensky über die erwähnte Verbindung bringen ausser der bereits bekannten Bruttoformel nur Reactionen, welche durch analytische Daten nicht gestützt sind und enthalten deshalb keine genügende Charakterisirung.

Bezüglich des Mechanismus der Umsetzung, die zu den Isatinderivaten führt, ist zu sagen, dass die gegebene Erklärung zwar recht nahe liegt, aber durch nichts bewiesen ist, während ich für meine Auffassung, wie später gezeigt werden soll, gewisse Gründe geltend machen kann. Im Uebrigen sehe ich eben darin die Merkwürdigkeit, dass unter meinen Versuchsbedingungen bei einigen Basen die Oxindolbildung sehr glatt erfolgt, bei anderen dagegen gar nicht oder nur spurenweise, gleichgültig, wie nun dieser Reactionsverlauf ist.

Bemerkt sei ferner, dass die Anmerkung ¹⁾ Seite 4973 natürlich ganz hinfällig ist. Ferner muss es auf Seite 4978 Anmerkung ²⁾ statt „Diese Berichte 38“ heissen: „Diese Annalen 332“.

Die weitere Behandlung des Gegenstandes nach den von mir gegebenen Gesichtspunkten bleibt auch ferner vorbehalten.