

|      | Wasser    | MgSO <sub>4</sub>     |
|------|-----------|-----------------------|
| ohne | 0.95 pCt. | 1.26-procentige Säure |
| mit  | 0.96 »    | 0.94 »                |

Dass bei Beobachtung der angedeuteten Massregeln schon mit geringen elektromotorischen Kräften nennenswerthe Ausbeuten erzielt werden können, lehren folgende Versuche:

|                           | Röhre 100 mm  | Röhre 100 mm  |
|---------------------------|---|---|
| Inhalt:                   | 520 ccm   | 1750 ccm  |
| Zeit:                     | 4 Min.  | 4 Min.  |
| in 4 Min. erhaltene       |   |   |
| Probeflüssigkeit          | 4 ccm Wasser  | 2 ccm MgSO <sub>4</sub>                                     |
| primär. Strom             | 6 Amp., 12 Volt.  | 12 Amp., 30 Volt.   |
| Watts:                    | 72  | 360   |
| aus der Absorpt.-Vorlage  |   |   |
| in 4 Min abgesogene       | 250 ccm   | 250 ccm   |
| Luft rund = 320 mgr       |   |   |
| gewonnen mg               | N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| aus der Röhre . . . . .   | 8.9    1.7  | 38.9    3.8   |
| aus 250 ccm Vorlagen Luft | 4.0    2.4  | 5.4    2.9  |
|                           | 12.9    4.1   | 44.3    6.7   |
| überhaupt N-Oxyde . . .   | 17.3  | 51.0  |
| aus 320 mg Luft oder . .  | 5.3 pCt.  | 15.9 pCt.   |

Die starke Erwärmung der Röhre 520 bewies, dass der benutzte Strom zu stark war.

Die meisten der hier angeführten Resultate wurden mit einem vorzüglichen Rhumkorff'schen Inductorium, von der Firma Keiser & Schmidt in Berlin, erhalten. Da aber bekanntlich die Watts des primären Stromes in der secundären Rolle lange nicht voll transformirt werden, so will ich die Versuche mit anderen Transformatoren wiederholen. Darüber behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

[3] Wieck b. Gützkow, Neuvorpommern, April 1897.

### 186. Arnold Reissert: Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrotoluole. Synthese nitrirter Phenylbrenztraubensäuren.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die zahlreichen interessanten Untersuchungen von Claisen und seinen Schülern, sowie von W. Wislicenus haben gezeigt, dass Verbindungen, welche den Atomcomplex CO . CH<sub>2</sub> enthalten, sich mit bemerkenswerther Leichtigkeit mit Aldehyden bezw. mit Säureestern zu condensiren vermögen. Als condensirendes Agens wurde bei diesen Reactionen in den meisten Fällen Natrium bezw. alkoholfreies oder

alkoholisches Natriumäthylat verwendet, während in den Fällen, wo es sich um die Wechselwirkung zwischen Ketonen einerseits und Aldehyden andererseits handelt, mit dem gleichen Erfolg oft auch eine verdünnte wässrige Alkalilauge oder ein wasserfreies Gemisch von Alkohol und Chlorwasserstoff bezw. von Eisessig und Schwefelsäure zur Anwendung gelangen kann. Von Hantzsch<sup>1)</sup> und später von Knoevenagel<sup>2)</sup> wurde gezeigt, dass auch kleine Mengen organischer Basen die gleiche Condensationswirkung hervorzurufen vermögen.

Die allgemeine Anwendbarkeit sowie der oft sehr glatte Verlauf dieser Reaction brachte mich auf den Gedanken, zu versuchen, ob es nicht möglich sei, ähnliche Condensationsvorgänge auch bei solchen Verbindungen hervorzurufen, welche an Stelle der mit einer Carbonyl- bezw. Carboxalkyl-Gruppe verbundenen CH<sub>2</sub>-Gruppe eine mit einem andern negativen Radical in directer Bindung stehende Methyl- oder Methylen-Gruppe enthalten.

In erster Linie habe ich dabei mein Augenmerk auf solche Verbindungen gerichtet, welche eine Methylgruppe an einem mit negativen Gruppen versehenen Benzolkern gebunden enthalten, d. h. also, ich habe die Reaction bei negativ substituirtten Toluolen geprüft.

Es liegt bereits eine Reihe von Beobachtungen vor, welche beweisen, dass die Wasserstoffatome der Methylgruppe im *o*- und namentlich im *p*-Nitrotoluol unter gewissen Bedingungen eine auffallende Beweglichkeit zeigen. In dieser Beziehung sei an eine Beobachtung von Greiff<sup>3)</sup> erinnert, welcher bei der Einwirkung von 2 Mol. Brom auf *o*-Nitrotoluol in reichlicher Menge Dibromanthranilsäure erhielt. Ferner sind hier die Versuche zu erwähnen, welche zuerst von Klinger<sup>4)</sup> angestellt wurden, und welche das Studium der Einwirkung von alkoholischen Alkalilaugen auf *p*-Nitrotoluol zum Gegenstande hatten. Aehnliche Versuche wurden dann später von Bender und Schultz<sup>5)</sup> ausgeführt. Die Uebertragung der Reaction auf Nitrotoluolsulfosäure führte zur Entdeckung des »Sonnengelb« von Walter, sowie des »Mikadoorange« und »Mikadobraun« durch Bender. Einen näheren Einblick in den Mechanismus dieser complicirt verlaufenden Reactionen brachten dann später die Untersuchungen von O. Fischer und Hepp<sup>6)</sup>, sowie von F. Bender<sup>7)</sup>, welche zeigten, dass das alkoholische Alkali das *p*-Nitrotoluol in der Weise verändert, dass eine Oxydation der Methylgruppe unter gleichzeitiger Reduction der Nitrogruppe vor sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2583.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1085, Ann. d. Chem. 281, 25 ff. vgl. auch Ann. d. Chem. 295, 339.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 288; vgl. auch Wachendorff, Ann. d. Chem. 185, 259.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 16, 941.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 19, 3234.

<sup>6)</sup> Diese Berichte 26, 2231.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 28, 422.

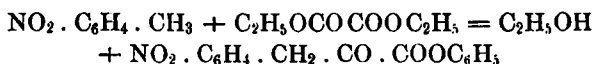
geht und so Derivate des Stilbens bezw. Dibenzyls mit partiell reducirten Nitrogruppen entstehen.

Endlich sei noch einer in ähnlichem Sinne verlaufenden Reaction Erwähnung gethan, welche darin besteht, dass *p*-Nitrotoluol durch Erhitzen mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelalkali oder rauchender Schwefelsäure in *p*-Amidobenzaldehyd<sup>1)</sup> übergeht.

Ich habe zunächst die Einwirkung des Oxalsäurediäthylesters auf die drei Nitrotoluole und das Nitro-*p*-xylol, sowie auf *o*-Toluylsäureäthylester, *o*-Chlortoluol und *p*-Toluolsulfosäureäthylester studirt und bin dabei zu dem Ergebnis gekommen, dass die erwartete Condensation nur bei denjenigen Toluolen eintritt, welche in *o*- oder *p*-Stellung zur Methylgruppe eine Nitrogruppe enthalten, dass also von den obengenannten Verbindungen nur das *o*- und *p*-Nitrotoluol, sowie das Nitro-*p*-xylol mit Oxalester in Reaction treten.

Was die Bedingungen betrifft, unter welchen die Reaction vor sich geht, so wurden nach vielfacher Variirung der Temperatur, der Mengen- und Concentrations-Verhältnisse schliesslich die weiter unten genau angegebenen Arbeitsmethoden als die günstigsten erkannt; doch will ich gleich bemerken, dass die geeignetsten Bedingungen für jede einzelne Verbindung besonders ermittelt werden müssen; während z. B. in den von mir untersuchten Fällen stets eine Lösung von Natrium in 20 Theilen Alkohol zur Verwendung kam, hat sich bei der Untersuchung anderer Toluolderivate, mit welcher Hr. Scherk augenblicklich beschäftigt ist, die Anwendung von alkoholfreiem Natriumäthylat und ätherischen Lösungen als zweckmässiger erwiesen.

Die Reaction verläuft stets unter gleichzeitiger spontaner Verseifung der nach dem Schema



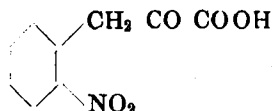
zu erwartenden Nitrophenylbrenztraubensäureester, auch dann, wenn nur 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Oxalester zur Verwendung kommt.

Die so entstehenden Nitrophenylbrenztraubensäuren sind gut krystallisirende, mehr oder weniger gelbgefärbte Verbindungen, welche mit Phenylhydrazin Hydrazone liefern. Durch überschüssiges Alkali werden sie in der Hitze zum grössten Theil in ihre Componenten — Nitrotoluol und Oxalsäure — gespalten, gegen Säuren zeigen sie eine grosse Beständigkeit. Aeusserst charakteristisch ist die tief rothbraune Farbe, welche die Lösungen der Alkalisalze auch in sehr starker Verdünnung zeigen. Die wässrigen Lösungen der freien Säuren

<sup>1)</sup> J. R. Geigy & Co., D. R.-P. 86874; diese Berichte 29, R. 530.

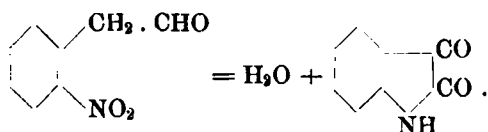
werden durch Eisenchlorid tief grün gefärbt; dieselbe Farbenreaction zeigt auch die Phenylbrenztraubensäure selbst<sup>1)</sup>.

Bei der Oxydation, welche namentlich an der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure sehr genau und unter den verschiedensten Bedingungen studirt wurde, tritt eine Sprengung der Seitenkette an einer der beiden im folgenden Schema durch punktirte Linien bezeichneten Stellen ein:



und es entsteht entweder *o*-Nitrophenylessigsäure, oder *o*-Nitrobenzoesäure bezw. *o*-Nitrobenzaldehyd. Bei der Oxydation durch alkalische Chlor- oder Brom-Lösung werden ausserdem halogenhaltige Producte gebildet.

Die Darstellung nitrirter Phenylacetaldehyde aus den entsprechenden Phenylbrenztraubensäuren ist mir bisher nicht gelungen, doch deutet die Entstehung kleiner Mengen von Isatin bei der Alkalisplaltung der *o*-Nitrosäure darauf hin, dass hier intermediär unter Kohlensäureabspaltung der *o*-Nitrophenylacetaldehyd entsteht, welcher aber durch die heisse Alkalilauge sofort im Sinne folgender Gleichung in Isatin übergeführt wird:

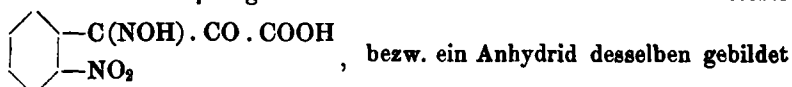


Die CH<sub>2</sub>-Gruppe der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure scheint die zu erwartende Reactionsfähigkeit aufzuweisen, doch konnten die angezeigten Reactionen nicht in dem gewünschten Umfange ausgeführt werden, da die hierzu erforderlichen Ester der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure, welche sich ausserordentlich leicht, schon beim Kochen der Säuren mit Alkohol, bilden, nicht krystallisirbare Oele darstellen, welche äusserst leicht schon durch Carbonate in der Kälte verseift werden.

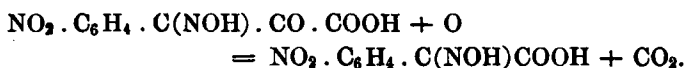
Die Einwirkung der salpetrigen Säure wurde an der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure studirt und lieferte hier ein überraschendes Resultat. Während in der Kälte keinerlei Einwirkung beobachtet werden konnte, wurde beim Zusatz von überschüssiger Natriumnitritlösung zu der mit Salzsäure versetzten wässrigen, siedenden Lösung der Nitrosäure in fast quantitativer Ausbeute unter Kohlensäureentwicklung *o*-Nitrobenzonnitril, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> $\left\langle \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$ , gebildet.

<sup>1)</sup> E. Erlenmeyer jun., diese Berichte 22, 1484.

Ein genaueres Stadium dieser Reaction zeigte, dass in erster Phase durch 1 Mol. salpetriger Säure das zu erwartende Oxim der Formel



wird, welches dann durch ein zweites Mol. salpetriger Säure zu dem von V. Meyer<sup>1)</sup> beschriebenen *o*-Nitrophenylglyoxylsäureoxim oxydirt wird:



Die letztgenannte Verbindung zerfällt aber bereits beim Kochen mit Wasser, wie V. Meyer (loc. cit.) angiebt, in Kohlensäure, Wasser und *o*-Nitrobenzonitril, so dass also letzteres das Endproduct der Reaction bildet.

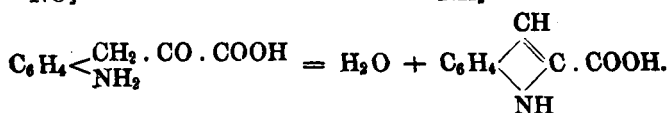
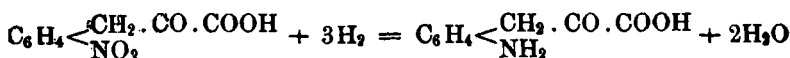
Während die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zunächst unverändert bleibt, dann aber unter Verpuffung vollständige Zersetzung erleidet, wird sie bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur unter Gasentwicklung langsam zersetzt. Das Hauptproduct der Reaction ist *o*-Nitrophenylessigsäure, welcher jedoch eine zweite, kohlenstoffreichere Säure in kleiner Menge beigemischt ist. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH} = \text{CO} + \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ , und entspricht mithin vollkommen der »Kohlenoxydspaltung« des Oxalessigesters<sup>2)</sup> und analoger  $\alpha$ -Keto-carbonsäuren<sup>3)</sup>, welche in diesen Fällen allerdings durch blosses Erhitzen, ohne Lösungsmittel, herbeigeführt worden ist.

Von besonderem Interesse sind endlich die Resultate der Reduction, welcher sowohl die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure als auch die *p*-Methyl-*o*-nitrophenylbrenztraubensäure (aus Nitro-*p*-xylol) unterworfen wurden. Werden zu dieser Reduction stark wirkende Mittel, wie Zinkstaub und Eisessig, angewandt, so entstehen durch vollständige Reduction der Nitrogruppe und Austritt von Wasser zwischen der entstandenen Amidogruppe und der Ketogruppe  $\alpha$ -Indolcarbonsäure bzw. *m*-Methyl- $\alpha$ -indolcarbonsäure. Bei der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure würde die Reaction durch folgende Gleichungen auszu- drücken sein:

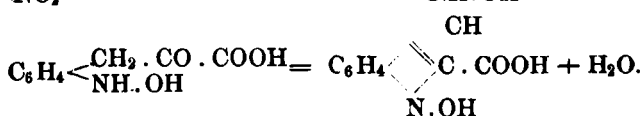
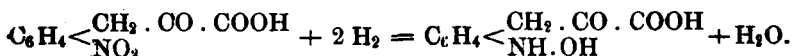
<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1252.

<sup>2)</sup> W. Wislicenus, diese Berichte 27, 792.

<sup>3)</sup> Tiemann u. Krüger, diese Berichte 26, 2685 u. 2698; Anschütz, diese Berichte 27, 1305.



Nimmt man dagegen die Reduction in der Weise vor, dass man die Säuren in Wasser suspendirt und mit Natriumamalgam schüttelt, bis die anfangs entstehende tiefrothe Lösung eben entfärbt wird, so bildet sich aus der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure in ziemlich guter Ausbeute die früher von mir <sup>1)</sup> beschriebene *N*-Oxyindolcarbonsäure:



Als unbeständiges Zwischenproduct tritt hier, wie in obiger Gleichung angedeutet, wahrscheinlich die nicht bekannte *o*-Hydroxylaminophenylbrenztraubensäure auf, welche der weiteren Reduction durch die Ringschliessung entzogen wird, in ähnlicher Weise, wie dies auch von Gattermann <sup>2)</sup> neuerdings beobachtet worden ist, welcher das bei der elektrolytischen Reduction von Nitroverbindungen als Zwischenproduct entstehende Hydroxylaminophenol dadurch der weiteren Reduction zum Aminophenol entziehen konnte, dass er der zu elektrolysirenden Lösung einen Aldehyd zusetzte und so das an sich unbeständige Hydroxylaminderivat fixirte.

Diese neue Bildungsweise der *n*-Oxyindolcarbonsäure scheint mir ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der von mir für dieselbe angenommenen Constitution zu sein, da es nun wohl nicht mehr zu bezweifeln ist, dass die in der Verbindung enthaltene Hydroxylgruppe thatsächlich am Stickstoff haftet.

Die methyilirte Nitrophenylbrenztraubensäure liefert in ganz analoger Weise eine *m*-Methyl-*N*-oxyindol- $\alpha$  carbonsäure.

Endlich sei noch hervorgehoben, dass eine früher nur flüchtig bearbeitete Reaction der *N*-Oxyindolcarbonsäure nunmehr genauer studirt worden ist; es ist das die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die genannte Verbindung, welche dabei, wie sich nunmehr gezeigt hat, in beträchtlicher Menge Indigo liefert.

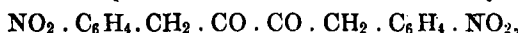
In meiner citirten Abhandlung ist auf S. 647 angegeben, dass die *N*-Oxyindolcarbonsäure sich in Schwefelsäure in der Kälte farblos

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 639.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 3040.

löst, beim Erhitzen aber eine tiefblaue Lösung entsteht, welche beim Eingiessen in Wasser ihre Farbe behält und klar bleibt. Ich vermuthete bereits damals, dass hier eine Indigosulfosäure vorliege, und diese Vermuthung hat sich insofern bestätigt, als es nunmehr gelungen ist, durch Auflösen der *n*-Oxyindolcarbonsäure in Schwefelsäure, Stehenlassen der Lösung in der Kälte bis zum Verschwinden der charakteristischen Salpetersäurereaction, darauffolgendes Eingiessen in Wasser und Uebersättigen mit Ammoniak reichliche Quantitäten von Indigo zu erhalten.

Verschiedene Versuche, welche angestellt wurden, um durch Aenderung der Mengenverhältnisse zwischen Nitrotoluol und Oxalester andere Condensationsproducte, wie z. B. Dinitrodibenzylidikon,

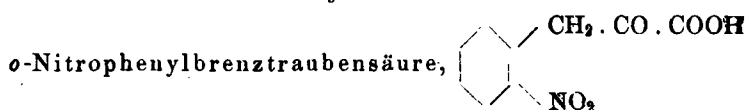


zu erhalten, verliefen resultatlos, da stets dieselben Nitrophenylbrenztraubensäuren entstanden; doch wurde bei dieser Gelegenheit die Beobachtung gemacht, dass das *p*-Nitrotoluol sich durch Vermischen seiner ätherischen Lösung mit einer ebensolchen von  $\frac{1}{2}$  Mol. Oxalester und 1 Mol. alkoholfreien Natriumäthylat fast quantitativ in das schon bekannte *p*-Dinitrodibenzyl,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , überführen lässt, während Natriumalkoholat allein diese Reaction nicht hervorruft. In der *o*-Reihe konnte die Entstehung des *o*-Dinitrodibenzyls nur in Spuren beobachtet werden.

Andere Ester, wie Ameisensäureester, Phtalsäureester, Amylnitrit mit den Nitrotoluolen zu condensiren, ist mir nicht gelungen.

### Experimenteller Theil.

#### 1. Oxalsäureäthylester und *o*-Nitrotoluol.



46 g Natrium werden in 920 g absoluten Alkohols gelöst, die Lösung abkühlen gelassen und darauf 146 g Oxalsäureäthylester und 137 g *o*-Nitrotoluol zugesetzt und das Gemisch in einer mit durchbohrtem Kork und capillarem Abzugsrohr versehenen Flasche 3 Tage lang im Thermostaten auf 35—40° gehalten. Schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen beginnt das Gemisch sich roth zu färben, und nach Beendigung des Erwärmens besteht der Flascheninhalt aus einer etwas dickflüssigen, intensiv dunkelrothen und in dickeren Schichten undurchsichtigen Masse. Man setzt nun unter vorsichtiger Vermeidung von Erwärmung die auf die angewandte Natriummenge berechnete Quantität 20-procentiger Salzsäure (187.5 g) zu, treibt den Alkohol im Wasserbade vollständig ab und nimmt den

Rückstand mit Aether auf. Die zurückbleibende Salzmasse wird nochmals mit etwas Aether behandelt. Die ätherische Lösung enthält nun ausser der entstandenen Nitrophenylbrenztraubensäure noch beträchtliche Mengen unveränderten Nitrotoluols. Zur Trennung dieser beiden Producte wird die Lösung mit 5-procentiger Natronlauge durchgeschüttelt. Man verfährt hierbei so, dass man die Natronlauge portionenweise so lange zusetzt, bis die anfangs entstehende tiefrothe Lösung sich beim Schütteln nicht mehr entfärbt. Darauf wird abgehoben und der Aether noch 2–3 mal mit kleinen Mengen Natronlauge geschüttelt, bis letztere sich nur noch schwach röthlich färbt. Beim Zusatz von Salzsäure zu der Natronsalzlösung scheidet sich die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure zum Theil als bald erstarrendes Oel ab, der Rest wird durch Ausäthern gewonnen, welches so lange fortzusetzen ist, bis die wässrige Lösung durch Alkali nur noch schwach röthlich gefärbt wird. Nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibt die neue Säure als langsam erstarrendes Oel, welches zur weiteren Reinigung nach dem Trocknen im Vacuum mit wenig Benzol verrieben und auf dem Saugfilter mit Benzol nachgewaschen wird. Man erhält so eine gelbe körnige Masse, welche zur weiteren Verarbeitung genügend rein ist.

Aus der Benzollösung lassen sich durch nochmaliges Durchschütteln mit Natronlauge und weitere Behandlung wie oben noch geringe Mengen Säure isoliren. Die Ausbeute betrug aus 100 g Nitrotoluol 85 g Nitrophenylbrenztraubensäure, entsprechend 55 pCt. der Theorie, ausserdem wurden aus der von der Säure befreiten ätherischen Lösung 31 g *o*-Nitrotoluol zurückgewonnen.

Vielfache Versuche, die Ausbeute durch Aenderung der Temperatur oder der Mengenverhältnisse oder durch längere Einwirkungs-dauer zu steigern, waren ohne Erfolg.

Um die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure analysenrein zu gewinnen, krystallisirt man sie wiederholt aus Benzol um, worin sie auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist. Man erhält sie alsdann in ganz schwach gelblich gefärbten, glänzenden, weichen, voluminösen Nadeln, welche bei 115° anfangen zu sintern und bei 121° nicht ganz scharf schmelzen.

In Wasser löst sich die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure in der Hitze ziemlich leicht, krystallisirt aber beim Erkalten nur unvollständig aus, sehr leicht löst sie sich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, schwerer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7NO_5$ .

Procente: C 51.67, H 3.35, N 6.70.

Gef. » » 51.78, » 3.62, » 6.69.

Die Salze sind wenig charakteristisch und leicht zersetzlich. Die Lösungen der Alkalisalze sind, wie bereits erwähnt, tief braunroth



gefärbt; diese Färbung der Natronlösung ist noch bei einer Verdünnung von 1:20000 erkennbar. Die Lösungen der Säure in Natriumcarbonat sind viel schwächer gefärbt. Durch Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung der Säure tief smaragdgrün.

Das Phenylhydrazon,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ , wird erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von 2.1 g *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure mit einer ebensolchen Lösung von 1.5 g salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, kurze Zeit zum Sieden erhitzt und abkühlt, wobei das zuerst ausgefallene, gelbrothe Oel zu einer hellgelben Krystallmasse erstarrt. Dieselbe löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Wasser. Zur Reinigung löst man das Hydrazon in wenig Alkohol, filtrirt und lässt es abkühlen, wobei jedoch nichts auskrystallisirt. Man setzt nun zu der kalten Lösung so lange Wasser hinzu, als die entstehende Trübung noch verschwindet. Beim Stehen erfolgt alsdann langsame Krystallisation. Das Hydrazon wird auf diese Weise in Gestalt einer aus gelben, harten, prismatischen Krystallen bestehenden Kruste erhalten; es schmilzt unter Zersetzung bei  $148-149^\circ$  nach vorherigem Sintern. In ätzenden und kohlen sauren Alkalien ist es löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 60.20, H 4.35, N 14.05,

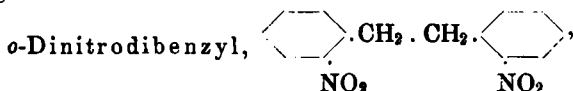
Gef. » » 60.28, » 4.77, » 14.07.

#### *Spaltung der o-Nitrophenylbrenztraubensäure durch Natronlauge.*

5 g Säure werden mit 15 g 33-procentiger Natronlauge und 250 g Wasser übergossen und die tiefrothe Lösung so lange mit Wasserdampf behandelt, bis sie nur noch gelbroth gefärbt erscheint. Mit den Wasserdämpfen geht ein gelbes Oel über, das am Geruch und am Siedepunkt als *o*-Nitrotoluol erkannt wurde. Die zurückbleibende Lösung giebt an Aether eine Substanz ab, welche sich durch die Indopheninreaction als Isatin kennzeichnete. Die alkalische Lösung wurde daher direct mit Essigsäure angesäuert und mit essigsauerm Phenylhydrazin gekocht, wodurch ein Niederschlag erhalten wurde, der aus Alkohol in den bekannten weichen, langen Nadeln krystallisirte, welche das Isatinphenylhydrazon aufweist. Sie schmolzen mit einer Probe des aus Isatin direct gewonnenen Hydrazons gleichzeitig bei  $210-211^\circ$ . Ausser dem Isatin war in der mit Wasserdampf behandelten Lösung noch ein zweiter in Wasser unlöslicher Körper vorhanden, welcher sich am Boden des Gefässes in äusserst geringer Menge angesammelt hatte. Etwas reichlicher, aber immer nur als Nebenproduct wurde die Verbindung erhalten, als die Spaltung der Säure in der Weise vorgenommen wurde, dass eine concentrirte wässrige Lösung derselben mit einem grossen Ueberschuss 33-procentiger Natronlauge versetzt und durch Einstellen in warmes Wasser

unter häufigem Schütteln bis zur Entfärbung erwärmt wurde. Es entstand ein reichlicher Niederschlag von oxalsaurem Natrium, welcher durch Glaswolle abgesaugt und mit viel Wasser behandelt wurde. Dabei blieb eine geringe Menge Substanz ungelöst, welche aus wenig Eisessig unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt in derben, harten, weissen, glänzenden, flachen Prismen vom Schmp. 122° erhalten wurde.

Nach der Analyse liegt in dieser Verbindung das bisher unbekannte



vor, welches durch spontane Oxydation eines Theiles des regenerirten *o*-Nitrotoluols entstanden ist.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » » 61.61, » 4.47, » 10.43.

*Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Nitrophenylbrenztraubensäure.*

*o*-Nitrobenzonitril,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ .

Wird eine Eisessiglösung der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt und stehen gelassen, so ist selbst nach mehrtägigem Stehen die Säure noch unverändert, momentan dagegen findet in der Siedehitze Reaction statt. Am zweckmässigsten wird dieselbe in folgender Weise ausgeführt: 8.4 g Säure (1 Mol.) werden in der zehnfachen Menge siedenden Wassers gelöst, zu der siedenden Lösung 5.6 g Natriumnitrit (2 Mol.) in Wasser gelöst, langsam zugesetzt und darauf, während die Lösung beständig im Sieden erhalten wird, 29.2 g 10-procentiger Salzsäure (2 Mol.) zugetropf. Es findet dabei starke Kohlensäureentwicklung und Trübung statt. Nachdem alle Säure zugesetzt ist, kocht man noch einige Minuten und lässt erkalten, wobei ein reichlicher, aus schwach gelblichen, glänzenden Krystallen bestehender Niederschlag sich bildet. Die wässrige Lösung enthält noch weitere Mengen derselben Substanz, welche durch Aetherextraction der zweckmässig vorher alkalisch gemachten Lösung gewonnen werden können. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Reactionsproduct in schönen, weichen, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 110°. Alle Eigenschaften der Verbindung, sowie die Analyse deuten darauf hin, dass sie identisch ist mit dem zuerst von Baerthlein<sup>1)</sup>, später von Gabriel und Meyer<sup>2)</sup> gewonnenen *o*-Nitrobenzonitril.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: C 56.74, H 2.70, N 18.92.

Gef. » » 56.60, » 2.87, » 18.72.

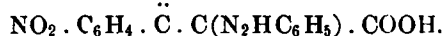
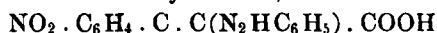
<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1713.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 2338.

Bei dieser Gelegenheit wurde die eigenthümliche Beobachtung gemacht, dass das Nitrobenzonitril, mit concentrirter Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol behandelt, eine Blaufärbung giebt, welche von der Indopheninreaction des Isatins nicht zu unterscheiden ist. Da es nicht ganz ausgeschlossen war, dass das von mir dargestellte Präparat Spuren von Isatin enthalten konnte, so habe ich die Reaction an einer mir von Hrn. Professor Gabriel gütigst überlassenen Probe des nach seiner Methode dargestellten *o*-Nitrobenzonitrils wiederholt und hier genau dieselbe Farbenercheinung beobachtet.

Die Ausbeute an *o*-Nitrobenzonitril bei der oben beschriebenen Reaction beträgt 60 pCt. von der angewandten *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure oder 85 pCt. der theoretisch zu erwartenden Menge.

Anhydro- $\beta$ -oximido-*o*-nitrobenzoyloxalsäure- $\alpha$ -phenylhydrazon,



Wendet man bei der oben beschriebenen Einwirkung von salpetriger Säure auf *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure weniger, als 2 Mol. der erseren an, so bleibt ein kleiner Theil der Nitrosäure unverändert, ein anderer Theil wird in *o*-Nitrobenzonitril verwandelt, der Rest aber geht in ein saures Product über, welches nach dem Auskrystallisiren des Nitrobenzonitrils der Lösung durch Aether entzogen werden kann. Der Aetherrückstand bildet ein hellrothes Oel, welches noch geringe Mengen unveränderten Ausgangsmaterials, sowie etwas Nitrobenzonitril enthält. Letzteres lässt sich durch Auflösen des sauren Oeles in Natriumcarbonat leicht entfernen. Das durch Ansäuern und Aetherextraction wiedergewonnene Oel geht durch Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure in der Hitze glatt in *o*-Nitrobenzonitril über; es stellt mithin ein Zwischenproduct der Einwirkung der salpetrigen Säure auf *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure dar. Da die Verbindung nicht zum Krystallisiren zu bringen war, so wurde sie in das schön krystallisirende und leicht erhältliche Phenylhydrazon übergeführt. Die Gewinnung desselben gestaltet sich in folgender Weise: Zu einer siedenden Lösung von 1 Mol. *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure in Wasser setzt man 1 Mol. Natronlauge und 1½ Mol. Natriumnitrit und lässt nun langsam Essigsäure zutropfen. Unter diesen Bedingungen ist die Umwandlung der ursprünglichen Säure eine fast vollständige, während andererseits die Menge des entstehenden *o*-Nitrobenzonitrils sehr zurücktritt. Nach dem Auskrystallisiren des letzteren wird die Lösung direct mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt und einige Minuten gekocht, wobei sich ein in der Kälte er-

starrendes Oel abscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Da die Verbindung aus absolutem Alkohol in der Kälte auskrystallirt, das Phenylhydrazon der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure aber darin gelöst bleibt, so gelingt die Trennung der beiden Hydrazone sehr leicht. Man erhält die neue Verbindung in langen, dünnen, tiefgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 157°.

Die Analyse zeigte, dass nicht das Hydrazon der erwarteten Säure von der Formel  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , welche ich als  $\beta$ -Oximido-*o*-nitrobenzoyloxalsäure bezeichne, vorlag, sondern eine um  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser ärmere Verbindung, welcher vielleicht die obergegebene Formel zukommt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_9$ .

Procente: C 56.43, H 3.45, N 17.55,  
Gef. » » 56.46, » 3.44, » 17.70.

*Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf o-Nitrophenylbrenztraubensäure.*

Die Nitrosäure löst sich in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte leicht auf, ohne jedoch selbst bei längerem Stehen in der Lösung verändert zu werden. Erwärmt man dagegen die schwefelsaure Lösung auf dem Wasserbade, so findet bald Gasentwicklung statt. Wenn dieselbe nachgelassen hat, so zeigt die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Eisenchloridlösung nicht mehr die für die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure charakteristische Grünfärbung. Man giesst in Wasser, filtrirt von einem tiefbraunen, flockigen Niederschlag ab und äthert das Filtrat aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus Wasser erhält man die charakteristischen, langen, flachen Nadeln der *o*-Nitrophenyl-essigsäure vom Schmelzpunkt 137–138°; doch sind denselben kleine gelbe Kryställchen in geringer Menge beigemischt, welche sich jedoch mechanisch ziemlich vollständig von ersteren abtrennen lassen. In Folge dieser Beimengung ergab die Analyse der Säure einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$ .

Procente: C 53.04, H 3.87.  
Gef. » » 53.87, » 3.95.

*Oxydation der o-Nitrophenylbrenztraubensäure.*

*a) Mit Kaliumpermanganat.*

Sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung findet leicht schon in der Kälte Oxydation statt. Als einzige Oxydationsproducte wurden *o*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Nitrobenzoëssäure erhalten, doch gelang es auf keine Weise, den Aldehyd als Hauptproduct zu gewinnen. Die beste Ausbeute daran wurde auf folgende Weise erhalten: 5 g Säure werden in 100 ccm Wasser

gelöst, mit 2 Mol. Natronhydrat versetzt und unter Eiskühlung eine 2-procentige Permanganatlösung, deren Menge zwei Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. der Säure entspricht, langsam unter Schütteln zufließen gelassen. Durch Extraction mit Aether konnten aus der von dem Manganniederschlag befreiten Lösung 24 pCt. der angewandten Säure an *o*-Nitrobenzaldehyd extrahirt werden, entsprechend 33 pCt. der theoretischen Ausbeute. Die mit Aether behandelte Lösung lieferte nach dem Ansäuern und nochmaligen Ausäthern lediglich *o*-Nitrobenzoëssäure (Schmp. 147°) neben geringen schmierigen Nebenproducten.

Wendet man bei diesem Oxydationsverfahren die 3 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat auf 1 Mol. *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure an, so bleibt ein kleiner Theil des Permanganats unverändert. Dasselbe wird durch Alkohol zerstört, die Lösung filtrirt, angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand betrug ca. 73 pCt. der angewandten Säure an noch nicht ganz reiner *o*-Nitrobenzoëssäure, was einer Ausbeute von ca. 90 pCt. der Theorie gleichkommt. Das durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Product krystallisirte in kleinen, schwach bräunlich gefärbten Nadelchen, welche bei 145° schmolzen.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5NO_4$ .

Procente: C 50.30, H 2.99, N 8.38.

Gef. » » 50.72, » 3.13, » 8.29.

Während also Kaliumpermanganat lediglich eine Sprengung der Molekel der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure zwischen dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kohlenstoff hervorruft, verläuft die Oxydation wesentlich anders bei Anwendung von

*b) Chromsäuregemisch.*

Wird die wässrige Lösung der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure mit einer Lösung der gleichen Gewichtsmenge Kaliumbichromat versetzt und über Nacht stehen gelassen, so enthält die Lösung ein Gemenge von *o*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Nitrophenyllessigsäure. Dieselben Producte entstehen, wenn die Säurelösung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte behandelt oder damit gekocht wird. Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt: 10 g Säure werden in Wasser gelöst, mit 40 g 10-procentiger Schwefelsäure versetzt, hierzu 14 g (entsprechend 3 Atomen Sauerstoff) Kaliumbichromat, in Wasser gelöst, zugesetzt und durch das Gemisch Wasserdampf geleitet, bis derselbe keine durch Phenylhydrazinacetat fällbare Substanz mehr mitführt. Die übergegangene wässrige Flüssigkeit wird ausgeäthert und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Man erhält so lange, feine, bei 43° schmelzende Nadeln von *o*-Nitrobenzaldehyd, welcher durch Ueberführung in das bei 153° schmelzende, in tiefrothen Krystallen erhältliche Phenylhydrazon noch näher charakterisirt wurde. Die Ausbeute betrug 25 pCt. der Theorie.

Aus der mit Wasserdampf behandelten Flüssigkeit krystallisirten beim Erkalten lange, flache Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser bei 139° schmolzen und vollkommen reine *o*-Nitrophenylessigsäure darstellten.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7NO_4$ .

Procente: C 53.04, H 3.87, N 7.73.

Gef. » » 52.88, » 4.21, » 7.78.

Diese Säure bildet das Hauptproduct der Oxydation, auch aus den Mutterlaugen derselben konnte kein weiteres Oxydationsproduct isolirt werden.

c) *Mit Wasserstoffsperoxyd.*

Diese Oxydation, welche in der Weise ausgeführt wird, dass man die *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure in der 20-fachen Menge verdünnter Natronlauge löst und so lange eine Wasserstoffsperoxydlösung in kleinen Portionen zusetzt, bis die rothe Lösung entfärbt wird, liefert in quantitativer Ausbeute als einziges Oxydationsproduct *o*-Nitrophenylessigsäure und stellt mithin eine einfache und bequeme Darstellungsweise dieser bisher ziemlich schwer zugänglichen Substanz dar. Die Säure wird der alkalischen Lösung durch Ansäuern entzogen, und geringe in Lösung bleibende Mengen werden durch Aether extrahirt. Bei Anwendung reiner *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure ist auch das Oxydationsproduct sofort rein. Die Reaction entspricht der Gleichung:



Hiermit steht auch die Beobachtung im Einklang, dass beim Ansäuern der alkalischen Oxydationsflüssigkeit starke Kohlensäureentwicklung auftritt.

Die Ausbeute betrug aus 10 g *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure 8 g *o*-Nitrophenylessigsäure, entsprechend 92 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7NO_4$ .

Procente: C 53.04, H 3.87.

Gef. » » 53.64, 53.32 » 4.27, 4.30.

d) *Mit alkalischer Bromlösung.*

*o*-Nitrobenzylidenbromid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHBr_2$ .

10 g Säure werden in 200 g Wasser unter Zusatz von 2 Mol. Natronhydrat gelöst, die Lösung durch Eisstückchen gut gekühlt und langsam in eine gleichfalls durch Eis gekühlte Lösung von 15 g Brom (entsprechend 4 Atomen) in Natronlauge, welche auf 500 ccm verdünnt ist, einfließen gelassen. Ist die Operation richtig geleitet, so wird die ganze Menge des *o*-nitrophenylbrenztraubensäuren Natrons durch die Bromlösung entfärbt. Schon während des Vermischens der Flüssigkeiten entsteht eine Trübung und bald bildet sich ein weißer krystallinischer Niederschlag, dessen Gewicht 50 pCt. von dem der


angewandten Säure ausmacht. Die Lösung enthält noch geringe Mengen desselben Körpers. Der Niederschlag wird aus absolutem Alkohol, in welchem er in der Hitze sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt und so in prächtigen, derben, weissen Prismen vom Schmp.  $46^{\circ}$  erhalten. Die Analyse ergab die Formel  $C_7H_5NO_2Br_2$ .

Analyse: Ber. für  $C_7H_5NO_2Br_2$ .

Procente: C 28.47, H 1.70, N 4.75, Br 54.24.

Gef. » » 28.42, » 1.98, » 4.63, » 54.39.

Da die vorliegende Verbindung mit keinem der bekannten Dibromnitrotoluole — die Analyse ergibt die Formel eines solchen — identisch zu sein schien, so wurde sie zur Ermittlung ihrer Constitution mit Natriumcarbonatlösung am Rückflusskühler  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang gekocht. Dabei ging sie zum grössten Theil in einen niedrig schmelzenden, bromfreien Körper über, welcher mit Phenylhydrazinacetat behandelt in das bekannte, charakteristische *o*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon vom Schmp.  $152^{\circ}$  verwandelt wurde. Die Bromatome der ursprünglichen Verbindung können also nicht am Benzolkern gebunden gewesen sein, sondern sie müssen in der Seitenkette des *o*-Nitrotoluolrestes gestanden haben, woraus sich dann für das Bromproduct unzweideutig die Formel des bisher nicht bekannten *o*-Nitro-

benzylidenbromids, , ergibt.

e) *Mit Chlorkalk.*

Die wie bei dem vorhergehend beschriebenen Oxydationsversuch bereitete Lösung des *o*-nitrophenylbrenztraubensauren Natrons wird unter Eiskühlung in eine Chlorkalklösung langsam einfließen gelassen, so lange noch Entfärbung der rothen Lösung stattfindet. Es entsteht dabei ein starker Niederschlag von Calciumcarbonat, Calciumoxalat und Calciumhydrat. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt und mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Das Filtrat wird mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand besteht zum grössten Theil aus einem hellgelben, die Epidermis und die Schleimhäute äusserst heftig reizenden, chlorhaltigen Oel, während in der alkoholischen Lösung hauptsächlich ein krystallinischer Körper neben kleinen Mengen desselben chlorhaltigen Oeles enthalten ist. Durch Wasserdampfdestillation lassen sich beide Producte leicht von einander trennen. Das mit Wasserdämpfen flüchtige Oel wurde nicht näher untersucht, die nicht flüchtige feste Masse wurde aus viel Alkohol, worin sie sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt und so in schönen, langen, dünnen, schwach gelblichen, glänzenden Nadeln vom Schmp.  $160^{\circ}$  erhalten, welche chlorfrei sind. In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz ziemlich schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{13}N_2O_6$ .

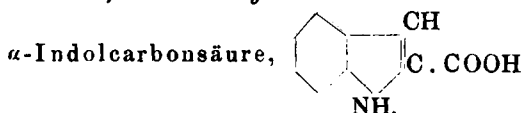
Procente: C 58.54, H 3.66, N 8.54.

Gef. » » 58.89, » 3.73, » 8.33.

Die angegebenen Analysenzahlen würde darauf hindeuten, dass die vorliegende Verbindung als *o*-Dinitrodibenzylidketon,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , aufzufassen sei, doch konnte weder mit Phenylhydrazin unter verschiedenen Bedingungen ein Hydrazon daraus erhalten werden, noch auch reagirte sie mit Essigsäureanhydrid, was vielleicht zu erwarten gewesen wäre, wenn das genannte Diketon in der Enolform vorgelegen hätte. Da die Verbindung nur etwa zu 10 pCt. aus der Nitrophenylbrenztraubensäure entsteht und mithin nur geringe Mengen derselben zur Verfügung standen, so konnte die Frage nach ihrer Constitution einstweilen nicht gelöst werden.

*Reduction der o-Nitrophenylbrenztraubensäure.*

a) *Mit Eisessig und Zinkstaub.*



10 g *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure werden in 50 g Eisessig, die mit 100 ccm Wasser versetzt sind, aufgelöst und die siedende Lösung nach Entfernung der Flamme mit Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit weder durch verdünnte Natronlauge nach dem Verdünnen braunroth, noch durch concentrirte Salpetersäure kirschroth gefärbt wird (Reaction der *n*-Oxyindolcorbonsäure). Die Oxydationsflüssigkeit wird vom ungelösten Zinkstaub abfiltrirt, die Essigsäure zum grössten Theil durch Natronlauge abgestampft und mit Aether extrahirt. Der Rückstand wird, falls noch viel Essigsäure vorhanden ist, mit Wasser ausgefällt und die so erhaltene Säure zunächst einmal aus Wasser und darauf aus Benzol umkrystallisirt. Der Schmp. 203—204°, sowie die sonstigen Eigenschaften der Verbindung zeigen, dass dieselbe mit der  $\alpha$ -Indolcarbonsäure identisch ist, was auch noch durch eine Analyse bewiesen wurde.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7NO_2$ .

Procente: C 67.08, H 4.35, N 8.70.

Gef. » » 67.22, » 4.81, » 8.51.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt bildet die Säure Indol, welches an der Fichtenspahnreaction erkannt wurde.

b) *Mit Natriumamalgam.*

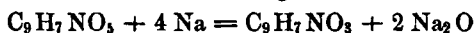


10 g fein gepulverte *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure werden in 200 ccm Wasser suspendirt und in einer Schüttelflasche mit 8-procentigem



Natriumamalgam in kleinen Portionen durchgeschüttelt, bis die anfangs entstehende tief rothe Lösung eben entfärbt wird. Man trennt darauf sofort vom Quecksilber ab, kühlt die etwas trübe Lösung, ohne zu filtriren, kräftig mit Eis ab und säuert mit Salzsäure an. Der entstehende, nach dem Trocknen hellgraue Niederschlag zeigt alle Eigenschaften der *N*-Oxyindolcarbonsäure<sup>1)</sup> und schmilzt wie diese bei 159.5°.

Während man nach der Gleichung:



erwarten sollte, dass bei dieser Reduction auf 1 Mol. Säure 4 Atome Natrium verbraucht würden, zeigte es sich, dass zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit fast genau 6 Atome Natrium erforderlich sind. Ob der Ueberschuss des Reductionsmittels zur Bildung freien Wasserstoffs verbraucht wird oder ob vielleicht ein intermediäres antoxydables Hydroindolderivat entsteht, muss dahingestellt bleiben. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der angewandten Nitrosäure, entsprechend 60 pCt der Theorie.

#### *Ueberführung der N-Oxyindolcarbonsäure in Indigo.*

10 g *N*-Oxyindolcarbonsäure werden in 100 g Schwefelsäure in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Säure namentlich beim Schütteln rasch in Lösung geht. Die bräunliche Lösung bleibt bei Zimmertemperatur 1—2 Tage stehen, bis eine Probe derselben auf Zusatz von Wasser keinen durch concentrirte Salpetersäure sich roth färbenden Niederschlag mehr giebt, sondern durch diese Säure nur noch mis-farbig wird. Beim Eingiessen in Wasser entsteht alsdann eine hellgrüne Lösung, welche nöthigenfalls durch ein Faltenfilter gegossen, mit Ammoniak übersättigt und in einer flachen Schale unter häufigem Umrühren 1-2 Tage stehen gelassen wird. Es hat sich alsdann ein reichlicher Niederschlag von Indigblau gebildet, welcher abfiltrirt und so lange mit Wasser gewaschen wird, bis letzteres nicht mehr grün, sondern schwach bläulich gefärbt abläuft. Der so dargestellte Indigo zeigt alle Reactionen dieses Körpers, die Bildung purpurrother Dämpfe beim Erhitzen, die Sublimirbarkeit, Krystallisirbarkeit aus Anilin, Löslichkeit in Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, welche beim Erhitzen blau wird u. s. w.

Nach Versuchen, welche im Laboratorium der Höchster Farbwerke ausgeführt wurden, erhält man aus 100 g *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure auf die beschriebene Weise 23 g Indigo.

Das grüne Filtrat vom Indigo wird beim starken Verdünnen mit Wasser blau, auf Zusatz von viel Salzsäure wird es entfärbt und man erhält in geringer Menge einen blauen Niederschlag, welcher in Aetzkalkalien mit grüner Farbe löslich ist. Hiernach scheint es, dass

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 29, 646.

derselbe aus dem früher<sup>1)</sup> von mir beschriebenen Indoxin besteht; doch war seine Quantität für eine nähere Untersuchung nicht ausreichend.

### 2. Oxalsäureäthylester und *m*-Nitrotoluol.

Es stand mir zunächst nur eine ältere Probe unreinen *m*-Nitrotoluols zur Verfügung. Als diese mit Natriumäthylatlösung und Oxalsäureester in der beim *o*-Nitrotoluol beschriebenen Weise behandelt wurde, entstand ebenso wie dort eine tief rothe Lösung, welche bei der Aufarbeitung ein Säuregemisch ergab, das aus Eisessig umkrystallisirt eine schwer lösliche, nach dem Trocknen bei 194° schmelzende Säure lieferte. Dieselbe erwies sich als identisch mit der weiter unten beschriebenen *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure. Die essigsäure Mutterlauge der *p*-Säure ergab auf Zusatz von Wasser eine Fällung, welche mehrmals aus Benzol umkrystallisirt bei 119° schmelzende Krystalle lieferte, also aus nicht ganz reiner *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure bestand. Eine dritte Säure konnte nicht aufgefunden werden.

Auf meine Bitte übersandte mir die Direction der Höchster Farbwerke eine andere Probe von *m*-Nitrotoluol. Dieselbe wurde gleichfalls mit Natriumäthylat und Oxalsäureester behandelt und hierbei wiederum eine geringe Menge *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure vom Schmp. 194° gewonnen. Eine Krystallessigsäurebestimmung dieser Säure ergab:

|          |           |                            |
|----------|-----------|----------------------------|
| Analyse: | Ber. für  | $C_9H_7NO_5 + C_2H_4O_2$ . |
|          | Procente: | $C_2H_4O_2$ 22.30.         |
|          | Gef.      | » » 22.64.                 |

*o*-Nitrophenylbrenztraubensäure konnte bei diesem Versuch nicht erhalten werden.

Das zurückgewonnene *m*-Nitrotoluol wurde nunmehr nochmals in derselben Weise behandelt, wobei nur eine schwach röthliche Färbung eintrat und kein Condensationsproduct erhalten wurde. Das zurückgewonnene *m*-Nitrotoluol erwies sich als vollkommen rein, es erstarrte in der Kälte und schmolz bei 16°.

Die beschriebene Reaction, welche die Unfähigkeit des *m*-Nitrotoluols beweist, mit Oxalester ein Condensationsproduct zu liefern, lässt sich mit Vortheil zur Erkennung der Reinheit des *m*-Nitrotoluols bzw. zur Abtrennung von den Isomeren und zu seiner Reindarstellung benutzen.

### 3. Oxalsäureäthylester und *p*-Nitrotoluol.

*p*-Nitrophenylbrenztraubensäure, 

Die Condensation wurde ganz in derselben Weise und mit denselben Mengen durchgeführt wie in der *o*-Reihe beschrieben ist, nur

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 660.

kam das *p*-Nitrotoluol nicht als solches, sondern in der 4-fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst zur Verwendung. Die Intensität der Farbe des Gemisches war eine noch viel grössere, als beim *o*-Nitrotoluol, auch hatte sich zuweilen an den Wandungen der Flasche ein Theil des Reactionsproductes ausgeschieden. Die Aufarbeitung geschah genau wie in der *o*-Reihe angegeben, doch ist es einigermaassen schwierig, die ätherische Lösung durch Ausschütteln mit Natronlauge vollkommen von der Säure zu befreien, da hierzu grosse Mengen sehr verdünnter Natronlauge nothwendig sind. In einzelnen Fällen wurde daher die Operation in der Weise ausgeführt, dass nach dem Ansäuern und Abtreiben des Alkohols das *p*-Nitrotoluol durch Wasserdampf übergetrieben wurde, worauf die entstandene *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure aus der im Kolben zurückbleibenden Flüssigkeit beim Abkühlen auskrystallisirte. In diesem Falle ist es nicht so störend, wenn in Folge des langen Einleitens von Wasserdampf die Wassermenge bedeutend steigt, da die *p*-Säure in Wasser schwer löslich ist und mithin auf eine Ausätherung der Mutterlauge verzichtet werden kann.

Zur Reinigung löst man zweckmässig die ausgefallene Masse nochmals in sehr verdünnter Natronlauge, wobei ein Theil ungelöst bleibt, und filtrirt die Lösung in überschüssige Salzsäure. Es entsteht ein voluminöser gelber Niederschlag, welcher mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt wird. Man erhält orangegelbe, harte, kleine Krystalle, welche beim Trocknen bei 100° unter Verlust von 1 Mol. Krystallessigsäure heller werden und alsdann bei 194° nach vorherigem Sintern schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7NO_5 + C_2H_4O_2$ .

Procente:  $C_2H_4O_2$  22.30.

Gef. » » » » 20.89, 21.59.

Ber. für  $C_9H_7NO_5$ .

Procente: C 51.67, H 3.35, N 6.70.

Gef. <sup>1)</sup> » » 52.06, » 3.73, » 6.65, 6.80.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Wasser, sehr schwer in Benzol und Chloroform und ist fast unlöslich in Ligroin. Die von der Krystallessigsäure befreiten Krystalle werden beim Zerreiben stark elektrisch. Die Färbung der wässrig-alkalischen Lösungen der Säure ist etwa 10-mal so stark, als die der *o*-Säure; sie ist noch bei einer Verdünnung von 1:200000 erkennbar. Durch Erhitzen werden auch diese Lösungen unter Zersetzung der darin enthaltenen Säure entfärbt. Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid nicht rein grün, wie die der *o*-Säure, sondern bläulich-grün gefärbt.

<sup>1)</sup> In der bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Säure.

Von den Salzen der *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure ist das Calciumsalz als das charakteristischste näher untersucht worden. Man stellt dasselbe am besten in der Weise dar, dass man die Säure mit Wasser und Calciumcarbonat kocht, den Niederschlag zuerst mit verdünnter Salzsäure in der Kälte behandelt und darauf mit Alkohol auskocht. Es hinterbleibt alsdann nach Entfernung des überschüssigen Carbonats und der etwa noch vorhandenen freien Säure das schwerlösliche Kalksalz der *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure in hellgelben, glänzenden Kryställchen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}N_2O_{10}Ca$ .

Procente: Ca 8.77.

Gef. » » 8.35.

Beim Erhitzen verpufft das Salz.

Phenylhydrazon,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(N_2HC_6H_5)COOH$ . Man erhält dasselbe leicht, indem man die alkoholische Lösung der Säure mit salzsaurem Phenylhydrazin versetzt und einige Minuten kocht. Die erkaltete Lösung scheidet auf Zusatz einiger Tropfen Wasser, bis die entstehende Trübung eben noch verschwindet, nach einigem Stehen das Phenylhydrazon quantitativ in kleinen, weichen, gelben Kryställchen ab, welche zur weiteren Reinigung nochmals in Alkohol gelöst und mit Wasser in derselben Weise behandelt werden. Die erhaltenen Krystalle schmelzen unter Aufschäumen und Zersetzung bei  $168^\circ$ , doch ist der Schmelzpunkt wesentlich von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. In Alkalicarbonat löst das Hydrazon sich auf und wird durch Säuren aus dieser Lösung gefällt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{13}N_3O_4$ .

Procente: C 60.20, H 4.35, N 14.05.

Gef. » » 60.23, » 4.83, » 14.19.

#### *Oxydation der p-Nitrophenylbrenztraubensäure.*

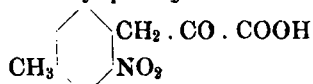
Die Oxydation der *p*-Säure durch Chromsäuregemisch, welche ganz in derselben Weise ausgeführt wurde, wie in der *o*-Reihe angegeben ist, verläuft hier viel weniger glatt. Als einziges wohlcharakterisirtes Product wurde der mit den Wasserdämpfen übergehende *p*-Nitrobenzaldehyd gewonnen, welcher der Lösung durch Aether entzogen und, aus Wasser umkrystallisirt, in schönen, weissen, bei  $106^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten wurde. Das aus Alkohol in tiefrothen Krystallen mit bläulichem Schimmer anschliessende Phenylhydrazon zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt  $157^\circ$  (angegeben  $155^\circ$ ). Die Hauptmenge der Säure war in eine tiefrothe, undefinirbare Masse verwandelt; aus dem Filtrat derselben konnte durch Aetherextraction, Lösen in Wasser und nochmaliges Ausäthern schliesslich eine geringe Krystallisation einer Säure erhalten werden, welche bis  $235^\circ$  schmolz und hiernach wahrscheinlich

aus *p*-Nitrobenzoesäure (238°) bestand. *p*-Nitrophenyllessigsäure konnte dagegen nicht aufgefunden werden.

Die Oxydation der *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure mit alkoholischer Bromlösung in der bei der *o*-Säure näher beschriebenen Weise lieferte gleichfalls nur geringe Mengen einer hochschmelzenden (232°), nicht ganz bromfreien Säure, welche wahrscheinlich noch etwas verunreinigte *p*-Nitrobenzoesäure darstellte.

#### 4. Oxalsäureäthylester und Nitro-*p*-xytol.

*o*-Nitro-*p*-methylphenylbrenztraubensäure,



Als die Reaction hier in derselben Weise vorgenommen wurde, wie beim *o*- und *p*-Nitrotoluol beschrieben, wurde die erwartete Nitrotolylbrenztraubensäure nur in geringer Ausbeute erhalten; dagegen liess sie sich in einer Menge von 85 pCt. der Theorie gewinnen, als die Quantität des Oxalesters und des Natriums verdoppelt wurde. Ein zweimaliger Eintritt des Oxalsäurerestes in die Molekel des Nitroxylols fand nicht statt, wie auch nach den Versuchen mit dem *m*-Nitrotoluol nicht anders zu erwarten war, da ja nur eine der im Nitro-*p*-xytol enthaltenen Methylgruppen zu der Nitrogruppe in *o*-Stellung steht, die zweite aber sich in *m*-Stellung dazu befindet und mithin nicht reactionsfähig ist. Die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschah in der bei der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure beschriebenen Weise. Zur Reinigung wird die neue Säure in wenig Alkohol gelöst und nach dem Erkalten der Lösung mit Wasser vorsichtig ausgespritzt. Man erhält sie so in wolligen, voluminösen, fast farblosen Nadelchen, die nach vorherigem Sintern bei 145° schmelzen. Aus Wasser krystallisirt die Säure in schwach gelblichen, wolligen, kleinen Kryställchen. Ihre Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie die der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure, nur löst sie sich in allen Mitteln etwas schwerer, als diese. Die Färbungen der Alkalisalzlösungen besitzen etwa dieselbe Intensität wie bei der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure, indem auch hier die Grenze für die Erkennbarkeit der Färbung bei einer Verdünnung von 1:20000 liegt. Die durch Eisenchlorid hervorgerufene Färbung der wässrigen Lösungen ist rein grün.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_6$ .

Procente: C 53.81, H 4.04, N 6.28.

Gef. » » 53.96, » 4.24, » 6.15.

Das Phenylhydrazon,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ , wird in derselben Weise dargestellt wie bei der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure angegeben ist. Das Hydrazon scheidet sich aus der wässrigen

Lösung schon in der Hitze in fester Form ab; zur Reinigung wird es in Alkohol gelöst und nach dem Erkalten der Lösung die Krystallisation durch Zusatz einiger Tropfen Wasser eingeleitet, oder man krystallisiert aus sehr wenig absolutem Alkohol ohne Wasserzusatz um. Die Verbindung bildet kleine, wollige, sehr voluminöse Nadelchen, welche nach vorherigem Sintern unscharf bei  $170^{\circ}$  schmelzen, in Alkalicarbonat löslich sind und durch Säuren wieder ausgefällt werden.

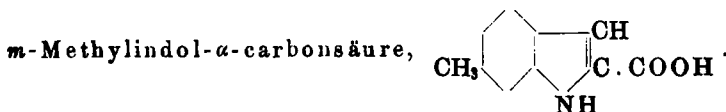
Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{15}N_2O_4$ .

Procente: C 61.34, H 4.79, N 13.42.

Gef. » » 61.76, » 5.01, » 13.20.

*Reduction der o-Nitro-p-methylphenylbrenztraubensäure.*

a) *Mit Eisessig und Zinkstaub.*



Die Reduction wurde ganz so ausgeführt, wie bei der nicht methylylirten Säure angegeben ist, nur mit dem Unterschiede, dass die doppelte Menge Essigsäure und Wasser zur Lösung angewendet wurde. Die Flüssigkeit färbt sich während der Reduction, welche hier langsamer vor sich geht, anfangs dunkel und wird dann wieder heller. Die Farbenreactionen, welche zur Erkennung der Vollendung der Reduction dienen, sind dieselben wie bei der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure. Nach der Aufarbeitung der Lösung in der angegebenen Weise erhält man eine aus Wasser in mikroskopischen, kurzen, breiten Nadeln krystallisirende Säure, welche nach vorherigem Sintern und Braunfärbung bei  $217^{\circ}$  schmilzt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast dieselben wie die der Indolcarbonsäure. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt giebt die Säure Kohlensäure ab und liefert ein in der Kälte erstarrendes Destillat, welches die Fichtenspahnreaction in vorzüglicher Weise zeigt und jedenfalls *m*-Methylindol ist.

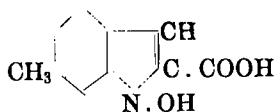
Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9NO_2$ .

Procente: C 68.57, H 5.14, N 8.00.

Gef. » » 68.89, » 5.37, » 7.97.

Während die *o*- und *p*-Methylindol- $\alpha$ -carbonsäure seit lange bekannt sind<sup>1)</sup>, ist die in *m*-Stellung methylylirte Verbindung hier zum ersten Mal beschrieben.

<sup>1)</sup> Vgl. Raschen, Ann. d. Chem. 239, 228 und 239, 225.

b) *Mit Natriumamalgam.**m*-Methyl-*N*-oxyindol- $\alpha$ -carbonsäure,

Die Reduction mit Natriumamalgam verläuft ebenso wie bei der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure, doch wurden in diesem Falle fast genau 4 Atome Natrium auf 1 Mol. Säure verbraucht. Die entstandene Säure wird ebenso abgeschieden, wie in meiner früheren Abhandlung (loc. cit.) für die nicht methylirte Säure angegeben ist. Zur weiteren Reinigung wird sie, wie dort beschrieben, mit Benzol gewaschen, um die blaufärbenden Beimengungen zu entfernen, dann in kaltem Aceton gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Man erhält so kleine, schwach grau gefärbte Kryställchen, welche nach vorheriger Verfärbung bei 165° zu einer tiefgrünen Flüssigkeit schmelzen. Was die Löslichkeitsverhältnisse, die Farbenreactionen, Bildung eines blauen Farbstoffes und die Unbeständigkeit namentlich in alkalischer Lösung betrifft, so gilt für diese Säure alles, was früher bei der Beschreibung der *N*-Oxyindolcarbonsäure angegeben worden ist.

Die Analyse ergab für die Säure einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass ein Theil derselben schon bis zur Methylindolcarbonsäure weiter reducirt worden war.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9NO_3$ .

Procente: C 62.83, H 4.71.

Gef. „ „ 63.87, „ 5.13.

Anhangsweise seien noch einige Versuche erwähnt, welche angestellt wurden, um eventuell einen Eintritt zweier Nitrotoluolreste in 1 Mol. Oxalester zu erzielen. Da diese Versuche in alkoholischer Lösung nicht das gewünschte Resultat ergaben, wurde folgendermaassen verfahren:

1) Versuch mit *o*-Nitrotoluol.

7.3 g Oxalester (1 Mol.) werden in 10 Theilen absolutem Aether gelöst und mit 6.8 g Natriumäthylat (2 Mol.) geschüttelt, bis Lösung erfolgt ist. Hierzu giebt man 13.7 g *o*-Nitrotoluol (2 Mol.) und lässt bei Zimmertemperatur stehen. Bei Verarbeitung der rothgefärbten Reaktionsmasse zeigte sich, dass ein grosser Theil des Nitrotoluols unverändert geblieben war, ein anderer Theil war in Nitrophenylbrenztraubensäure übergegangen und daneben fanden sich geringe Mengen eines indifferenten, schwer löslichen Körpers, welcher aus Alkohol umkrystallisirt bei 122° schmolz und sich identisch erwies

mit dem durch Alkalisplaltung der *o*-Nitrophenylbrenztraubensäure gewonnenen *o*-Dinitrodibenzyl.

## 2) Versuch mit *p*-Nitrotoluol.

Derselbe wurde ganz wie beim *o*-Nitrotoluol ausgeführt, nur wurde das *p*-Nitrotoluol vor dem Zusatz in absolutem Aether gelöst. Das Gemisch färbte sich nur wenig roth und es zeigte sich, dass, obgleich fast gar kein Nitrotoluol unverändert geblieben war, doch nur Spuren von *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure sich gebildet hatten, vielmehr bestand fast die ganze Reactionsmasse aus einem neuen, hochschmelzenden, indifferenten Körper. Zur Gewinnung desselben wurde die ätherische Lösung durch Schütteln mit Wasser von dem Natronsalz der entstandenen Säure befreit und der Aether verdunstet. Der aus Alkohol wiederholt umkrystallisirte Rückstand bildete kleine, gelbe Nadelchen vom Schmp. 179—180° und allen Eigenschaften des bereits bekannten *p*-Dinitrodibenzyls,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » » 61.84, » 4.59, » 10.13.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

In einem Falle konnte aus den bei der Darstellung der *p*-Nitrophenylbrenztraubensäure als Nebenproduct auftretenden alkaliumlöslichen Körper eine kleine Menge derselben Substanz isolirt werden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: C 61.76, H 4.41.

Gef. » » 62.01, » 4.88.

Ein Versuch, dieselbe Verbindung aus *p*-Nitrotoluol und Natriumäthylat ohne Anwendung von Oxalester darzustellen, ergab ein negatives Resultat, es muss also der Oxalester selbst in irgend welcher Weise bei ihrer Bildung betheiligt sein.