

stillates zwischen 160 und 170° übergang. Es sind vielleicht Paraffine. Eine Trennung durch Fraktioniren gelang nicht, wenigstens gestatteten mehrere Elementaranalysen keinen Schluss auf ihre Zusammensetzung. Ein längeres Digeriren der bei 120° siedenden Fraktion mit Salpeterschwefelsäure bewirkte eine theilweise Oxydation. Danach aufgefundene geringe Krystallmengen von Trinitropseudocumol liess mich vermuthen, ich habe Hydryre der aromatischen Kohlenwasserstoffe vor mir. Eine an der Hand der Arbeit von Wreden (Ann. Chem. Pharm. 187, p. 156) daraufhin angestellte Untersuchung förderte keine Thatsachen zu Tage, welche dagegen sprachen; aber bedauerlichst auch keine positive Bestätigung.

Bramow bei Rostock, den 12. März 1883.

## 122. Willy Böttcher: Ueber eine Umlagerung vermittelt der Anhydroverbindung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Mit der vermehrten Auffindung von Umlagerungen geht glücklicherweise die Erkenntniss Hand in Hand, einerseits dass die Umlagerungen grosse Gruppenreaktionen sind, wie beispielsweise der Uebergang der cyansauren Ammoniake in die zugehörigen Harnstoffe oder der Diazoamidverbindungen in Amidoazoverbindungen, andererseits, dass sie meist das Resultat mehrerer aufeinanderfolgender Reaktionen darstellen, deren Zwischenstadien zufällig nicht zur Erkenntniss kommen, wodurch eben das Endprodukt als Umlagerungsprodukt der Ausgangssubstanz erscheint. In manchen Fällen ist es bereits geglückt die erklärenden Zwischenreaktionen zu fassen und damit die Umlagerung als eine Summe aufeinanderfolgender Reaktionen zu erkennen. Hier sei nur an mehrere derartige Fälle erinnert, welche im hiesigen Laboratorium aufgefunden worden sind. So hat z. B. Liebermann<sup>1)</sup> gezeigt, warum das aus *m*-Oxybenzoesäure durch Wasseraustritt entstehende Anthrarufin bei der Wiederspaltung durch Wasserzutritt ohne alle Umlagerung Salicylsäure liefert und Liebermann und Jacobson<sup>2)</sup> haben dargethan, wie die Umwandlung des  $\beta$ -Naphtochinonilids zu  $\alpha$ -Naphtochinonilid eine Gruppenreaktion ist, welche durch die Zwischenstufe des Oxy- $\alpha$ -naphtochinons hindurchgeht und sich dann ganz ungezwungen erklärt. Einen ähnlichen Fall, der im Folgenden beschrieben werden soll, habe ich bei Wiederholung eines Theils der Versuche von Hübner über Anhydrobasen beobachtet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1239.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 211, p. 73 ff.

Hübner und Stünkel<sup>1)</sup> haben vom *o*-Amidophenol ausgehend durch Benzoylirung das *o*-Benzamidophenolbenzoat,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NHCOC}_6H_5 \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6H_5$ , erhalten, welches sie durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat in *o*-Benzamidophenol,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NHCOC}_6H_5 \\ \text{OH} \end{array}$ , vom Schmelzpunkt 167° überführten. Letzterer Verbindung schreiben sie mit Recht die Formel  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NHCOC}_6H_5 \\ \text{OH} \end{array}$  zu, welche das Benzoyl an Stickstoff, nicht an Sauerstoff gebunden annimmt, da diese Verbindung, wie ich gefunden habe, in kaltem Alkali löslich ist, also ein freies Hydroxyl enthält. Mit Zuhülfenahme dieser Eigenschaft lässt sich die Verbindung leicht reinigen, indem man sie aus ihrer alkalischen Lösung durch Säuren ausfällt.

Das Anhydrobenzamidophenol,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6H_5$ , stellten Hübner und Stünkel, sowie Ladenburg<sup>2)</sup>, theils aus *o*-Nitrophenolbenzoat durch Reduktion, theils durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *o*-Amidophenol dar. Ich habe diese Substanz aus *o*-Nitrophenolbenzoat dargestellt. Letztere Verbindung stellte ich indessen später auf einem etwas einfacheren als dem bisher üblichen Wege folgendermassen dar.

Gleiche Gewichtstheile *o*-Nitrophenol und Benzoëssäure werden im Oelbade zusammengeschmolzen; hierauf lässt man etwas mehr als die theoretisch nothwendige Menge Phosphoroxychlorid in kleinen Portionen, aber immer erst dann zufließen, wenn die Salzsäureentwicklung fast aufgehört hat. Die Temperatur der Reaktionsmasse darf dabei nicht viel über 120° steigen, weil sonst Verharzung eintritt. Nach etwa einer Viertelstunde ist die Reaktion beendet. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer fast farblosen, butterweichen Masse. Diese wird hintereinander mit Wasser und sehr verdünnter Sodalösung gewaschen und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei man das Orthonitrophenolbenzoat sogleich in farblosen Krystallen erhält. 20 g Orthonitrophenol gaben 23 g Benzoat.

Hübner und Stünkel erhielten bei der Reduktion des *o*-Nitrophenolbenzoats mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung eine Zinnverbindung, durch deren Zersetzung mit Schwefelwasserstoff sie das Anhydrobenzamidophenol gewannen. Letzteres krystallisirt in schönen bei 103° schmelzenden Nadeln und ist in Alkalien unlöslich. Das als Zwischenprodukt zu erwartende *o*-Amidophenolbenzoat entsteht nach ihnen nicht und sie erklären deshalb, dass die Verbindung  $C_6H_4NH_2(1)OCO C_6H_5(2)$  nicht beständig sei.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 210, p. 384.

<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 1526.

Bei einem ersten derartigen Versuch erhielt ich aus der Zinnverbindung in der That genau wie Hübner und Stünkel die Anhydroverbindung; bei der Wiederholung dagegen eine höher schmelzende Substanz. Es gelang mir bald die Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen das eine oder andere Produkt erhalten werden kann.

Wird die auf oben beschriebene Weise erhaltene Zinnverbindung in Alkohol gelöst und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht fast reines Anhydrobenzamidophenol; leitet man dagegen in die heisse alkoholische Lösung Schwefelwasserstoff ein, und bedarf es für die Entfernung des Zinns längerer Zeit, wie es bei Verarbeitung grösserer Mengen der Fall ist, so erhält man einen bei 167° schmelzenden Körper, der ein Molekül Wasser mehr, also die Zusammensetzung  $C_{13}H_{11}NO_2$  besitzt; er ist Benzoylamidophenol. Meist bekommt man ein Produkt, das zwischen 130 und 140° schmilzt und ein Gemisch beider Verbindungen darstellt, wovon man sich durch Ausziehen der Anhydrobase mit Petroleumäther, in dem das Benzamidophenol unlöslich ist, überzeugen kann. Dieses Gemisch kann man nun einerseits durch Destillation in die Anhydrobase und andererseits durch Digestion der alkoholischen Lösung mit Salzsäure auf dem Wasserbade in das Benzamidophenol überführen, und die aus der Zindoppelverbindung durch Schwefelwasserstoff freiwerdende Salzsäure ist es auch, wie die weiteren Versuche zeigen, welche die bei dieser Zersetzung zuerst entstehende Anhydrobase in Benzamidophenol überführt.

Nachdem ich mich von der Reinheit meiner Anhydrobase durch eine Analyse überzeugt hatte, welche ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown O \end{array} C \cdot C_6H_5$
C	79.71	80.00 pCt.
H	4.98	4.61 »

löste ich, um obige Ansicht zu beweisen, 2.5 g der Anhydroverbindung in Alkohol, versetzte mit Salzsäure, und erwärmte zwei Tage lang am Rückflusskühler im Wasserbade. Die zuerst farblose Flüssigkeit färbte sich roth, blieb aber vollkommen klar und beim Erkalten krystallisirte aus ihr etwa 1 g einer Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 165° lag, in schwach röthlich gefärbten, glänzenden Blättchen. Aus der schmierigen Mutterlauge konnten selbst nach dem Kochen mit Thierkohle nur noch kleine Mengen der Verbindung erhalten werden. Die gewonnenen Blättchen wurden aus Alkohol umkrystallisirt und zeigten bei der Analyse die Zusammensetzung des Benzamidophenols.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4 \begin{array}{c} OH \\ NHCO \end{array} C_6H_5$
C	73.45	73.24 pCt.
H	5.78	5.16

Hierdurch erklären sich nun die Resultate, welche bei der ersten Bearbeitung des Gegenstandes in Hübner's Laboratorium Morse<sup>1)</sup> erhielt. Dieser giebt seiner Verbindung die Formel  $C_{13}H_{11}O_2N$  und den Schmelzpunkt  $103^{\circ}$ . Nachdem aber Ladenburg die entstehende Verbindung für eine Anhydroverbindung erklärt und die Formel der bei  $103^{\circ}$  schmelzenden Verbindung zu  $C_{13}H_9NO$  festgestellt, sowie die Formel Morse's als sehr unwahrscheinlich bezeichnet hatte, scheint auch Hübner angenommen zu haben, dass Morse ein Versehen in der Analyse begangen habe, da Hübner, als er und Stünkel gleichfalls die Zusammensetzung  $C_{13}H_9NO$  fanden, die abweichende Formel Morse's nicht mehr erwähnt. Offenbar ist Morse aber nur der Irrthum begegnet die Verbindung aus der einen Darstellung analysirt und den Schmelzpunkt aus einer anderen Darstellung angegeben zu haben, ohne dass ihm die Verschiedenheit beider Substanzen auffiel. Ob übrigens die Zinnverbindung der Anhydrobase oder dem Benzamidophenol angehört, ist auch mir zu bestimmen nicht gelungen, da ich dieselbe nicht absolut rein erhielt und die Zusammensetzungs-differenzen sehr kleine sind.

Die Eigenschaften des *o*-Benzamidophenols stimmen mit denen der gleichnamigen Base von Hübner und Stünkel überein. Hinzufügen will ich nur, dass sie in kaltem Alkali vollkommen löslich ist und durch Säuren wieder unverändert ausgefällt wird. Diese Eigenschaften stimmen nur mit einer Verbindung von der Constitution  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  und nicht mit der einzig sonst hier in Betracht zu ziehenden  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  überein.

Die Identität der Hübner'schen und meiner Verbindung erhellt auch noch aus Folgendem. Ich versuchte die Nitroverbindung,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{N(NO).COC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , aus dem Benzamidophenol dadurch zu erhalten, dass ich in die Lösung desselben in kaltem Eisessig so lange salpetrige Säure einleitete, bis die Flüssigkeit grün gefärbt war. Hierbei schied sich ein Theil der neuen Verbindung in braunen Blättchen am Boden des Gefässes ab; der Rest derselben wurde durch Ausfällen mit Wasser als hellgelber, voluminöser Niederschlag gewonnen. Beim Umkrystallisiren aus Weingeist ergaben sich gelbe Nadeln, die bei  $222-223^{\circ}$  unter Zersetzung schmolzen. Die Verbindung ist eine starke Säure, welche wohl charakterisirte, rothgelb bis dunkelroth gefärbte Salze bildet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 1319.

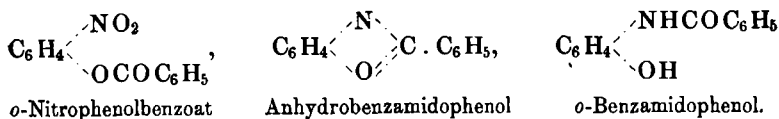
Nach diesen Eigenschaften war die Verbindung als die Benzpikramin-  
säure,  $C_6H_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NHCOC_6H_5 \\ \diagdown (NO_2)_2 \end{matrix}$ , anzusprechen, welche Hübner aus dem  
Benzamidophenol durch Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessiglösung  
erhalten hat und dies bestätigte auch die Analyse.

	Gefunden	Ber. für	$C_6H_2 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NHCOC_6H_5 \\ \diagdown (NO_2)_2 \end{matrix}$
N	13.88	13.86 pCt.	

Zu ihrer besseren Identificirung wurde sie noch durch Kochen  
mit Wasser und Baryumcarbonat in das Barytsalz übergeführt, für  
welches Hübner 5 Moleküle Wasser angibt. Erhalten wurden  
scharlachrothe Nadelchen, welche enthalten:

	Gefunden	Ber. für	$(C_{13}H_5O_6N_3)_2Ba + 5H_2O$
H <sub>2</sub> O	10.87	10.83 pCt.	
Ba	15.79	16.48 »	

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass die Verbindung, welche  
aus dem Anhydrobenzamidophenol durch Wasseraufnahme entstanden  
war, Hübner's Benzamidophenol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NHCOC_6H_5 \end{matrix}$ , ist. Be-  
denkt man nun, dass das Anhydrobenzamidophenol aus *o*-Nitrophenol-  
benzoat,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup OCO C_6H_5 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix}$ , entstand, in welchem das Benzoyl zwei-  
fellos an Sauerstoff gebunden ist, und betrachtet man zugleich die  
Formel des *o*-Benzamidophenols,  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NHCOC_6H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix}$ , in welchem  
das Benzoyl ebenso zweifellos an Stickstoff gebunden erscheint, so  
ergiebt sich, dass bei der Ueberführung des Nitrophenolbenzoats in  
Benzamidophenol eine Wanderung der Benzoylgruppe vom Sauer-  
stoff zum Stickstoff stattgefunden hat. Diese erklärt sich aber leicht  
durch die Kenntniss des als Zwischenprodukt auftretenden Anhydro-  
benzamidophenols, wie folgende Formeln zeigen:



Schliesslich möchte ich noch einen Versuch anführen, welchen ich  
in der Hoffnung unternommen habe, von den Alkyläthern der *o*-Nitroso-  
phenole durch Wasserabspaltung zu denselben Anhydrobasen zu ge-  
langen, welche man bisher aus den Säureäthern der Orthoamidophenole  
erhalten hat. Als Ausgangspunkt für meine Versuche schien mir der

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphtolbenzyläther,  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OCH}_2C_6H_5 \\ \text{NO} \end{matrix}$ , geeignet zu sein, welcher durch Wasserentziehung die Anhydrobase  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} C \cdot C_6H_5$  geben sollte.

Bisher habe ich erst diesen Benzyläther des Nitrosonaphtols dargestellt. Von Stenhouse und Grove's<sup>1)</sup>  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -Naphtol ausgehend, behandelte ich das in Alkohol suspendirte Kaliumsalz desselben mit der theoretischen Menge Benzylchlorid im Wasserbade. Nach Entfernung des nicht zersetzten Benzylchlorids wird die zurückbleibende Masse mit einem Gemisch von Alkohol und Petroleumäther ausgezogen, worauf man den erwarteten Nitrosonaphtolbenzyläther in hellgelben, wahrscheinlich monoklinen Krystallen vom Schmelzpunkte 98° gewinnt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{OCH}_2C_6H_5 \\ \text{NO} \end{matrix}$
C	78.23	78.36 pCt.
H	5.23	4.99 »
N	5.37	5.37 »

Die Versuche, dem Benzyläther Wasser zu entziehen, sind noch nicht abgeschlossen.

Berlin, Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

### 123. L. Gattermann: Ueber die Salzbildung des symmetrischen Tribromanilins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der chemischen Originallitteratur wie in den Handbüchern und Compendien<sup>2)</sup> findet man ganz allgemein die Angabe, dass das symmetrische Tribromanilin (Br . Br . Br = 1 . 3 . 5) der Salzbildung unfähig sei, und es wird selbst als durch diese Eigenschaft vom benachbarten Tribromanilin (Br . Br . Br = 1 . 2 . 3) unterschieden angesehen, für welches Körner<sup>3)</sup> die Angabe gemacht hat, dass es leicht Salze bilde. Die Gelegenheit zu den folgenden gegentheiligen Beobachtungen über die Salzbildung des symmetrischen Tribromanilins gaben Versuche, welche in Folge der von Langer aufgefundenen Substitutions-

<sup>1)</sup> Ann. 189, 145.

<sup>2)</sup> Kolbe, Organische Chemie III, 147. Beilstein, Organische Chemie 878. Kekulé, Benzolderivate I, 143. Handwörterbuch v. Fehling I, 585.

<sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. IV, 409.