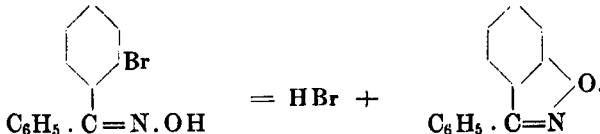


Mittheilungen.

318. Arthur Heidenreich und Victor Meyer: Notiz über Bildung von Diphenylamin aus *o*-Brombenzoësäure.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Vor Kurzem theilten Cathcart und Victor Meyer mit, dass das *o*-Brombenzophenon durch alkalische Hydroxylaminlösung auf dem Wasserbade entbromt wird, und dass auch das fertige Oxim dieses Ketons beim Erwärmen mit Natronlauge seinen Bromgehalt abgiebt¹⁾, gemäss der Gleichung:



Diese Beobachtung regte die Frage an, ob nicht etwa das Brom der *o*-Brombenzoësäure selbst ähnlich dem Halogen der Fettkörper beweglich und durch andere Gruppen ersetzbar sei. Wir haben daher zunächst *o*-Brombenzoësäure mit wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Eine Reaction tritt schon unter 150° ein, durchgreifender verläuft sie beim Erhitzen auf 200°. Nach dem Oeffnen des Rohres zeigte sich, dass ein grosser Theil

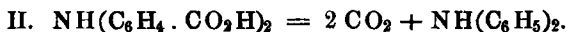
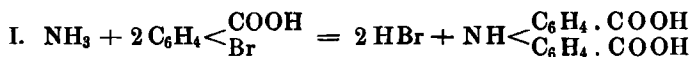
¹⁾ Diese auffallend leichte Entbromung eines in Orthostellung substituirtten Oximes kommt nur zu Stande, wenn das die Oximgruppe tragende Kohlenstoffatom mit zwei stark negativen Resten (wie Phenyl) verbunden ist. Ich habe das Oxim des Orthobrombenzaldehydes dargestellt — Nadeln vom Schmelzpunkte 102° C. Bromgehalt gefunden: 40.17 pCt, berechnet: 40.00 pCt. — und gefunden, dass sich dies selbst bei hoher Temperatur mit Alkalien nicht entbromen lässt. Ich beabsichtige, auch das Keton *o*-C₆H₄Br.CO.C₂H₅ darzustellen und sein Oxim mit Alkalien zu behandeln. Wie vorausszusehen, wird es sich, da es ausser Phenyl nur eine positive Aethylgruppe enthält, dem Aldoxim gleich verhalten. — Auch das Hydrazon des Orthobrombenzaldehydes habe ich dargestellt (Krystalle vom Schmelzpunkte 73° C) und, wie zu erwarten war, gefunden, dass es ebenfalls beim Kochen mit Alkalien nicht entbromt wird. — Herr Heidenreich ist damit beschäftigt, andere, dem Orthobrombenzophenon homologe und analoge Ketone darzustellen und deren Oxime, die sich voraussichtlich leicht werden entbromen lassen, zu untersuchen. — Der zu den vorher erwähnten Versuchen benutzte Orthobrombenzaldehyd war aus Orthoamidobenzaldehyd durch Diazotiren in bromwasserstoffsaurer Lösung und Behandlung nach Sandmeyer dargestellt. Beim raschen Arbeiten gelingt dies glatt und ohne Verharzung des Orthoamidobenzaldehydes.

Victor Meyer.

des Broms aus der organischen Verbindung ausgetreten war, da die Lösung nach dem Ansäuern und Ausziehen mit Aether mit Silbernitrat einen dicken Niederschlag vom Bromsilber gab. (Bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak tritt schon bei 130° reichlich Brom als Bromammonium aus.)

Unsere Vermuthung, dass Anthranilsäure gebildet sei, fanden wir nicht, oder doch nur sehr bedingt bestätigt. Von zahlreichen so angestellten Versuchen ergab nur einer kleine Mengen einer Amidosäure, welche den Schmelzpunkt und das Verhalten der Anthranilsäure zeigte. Im Wesentlichen entstehen indessen andere Producte. Die Flüssigkeit enthielt regelmässig reichliche Mengen von Salicylsäure, welche entsteht, indem das wässrige Ammoniak einfach wie Alkali wirkt. (Beim Erhitzen von *o*-Brombenzoësäure mit wässriger Kalilauge auf 170° erhielten wir reichlich Salicylsäure, welche mit Phenol und unangegriffener Brombenzoësäure vermengt war.) Bei der Ammoniakreaction tritt, zumal beim halbstündigen Erhitzen auf 200°, in beträchtlicher Menge ein Product auf, dessen Entstehen wir nicht erwartet hatten, nämlich Diphenylamin. Dasselbe schwimmt auf der wässrigen Lösung als braunes Oel, das bei der Destillation mit Wasserdampf erstarrt und leicht chemisch rein erhalten wird.

Seine Entstehung, wengleich unerwartet, ist doch leicht verständlich und verläuft wohl nach folgenden Gleichungen:



Hiernach mussten wir in der ammoniakalischen Lösung eine Diphenylamin-carbonsäure suchen. Die Lösung wurde angesäuert und dabei ein Niederschlag erhalten, in welchem sich Salicylsäure und eine bromhaltige Säure, offenbar unveränderte *o*-Brombenzoësäure nachweisen liess. Das Säuregemisch gab aber bei der Stickstoffprobe mit Kalium viel Berlinerblau, enthielt also eine stickstoffhaltige, durch Säuren ausfällbare Säure, welche nach letzterem Verhalten von der Anthranilsäure verschieden ist und vermuthlich eine Diphenylaminmono- oder -Dicarbonsäure ist. Da die Isolirung dieser Säure für uns im Augenblicke kein Interesse bot, so haben wir den Gegenstand nicht weiter verfolgt, halten es aber durch unsere Beobachtungen für wahrscheinlich gemacht, dass das erhaltene Diphenylamin durch Spaltung einer Carbonsäure entsteht. —

Anderen Basen gegenüber erweist sich die *o*-Brombenzoësäure weniger angreifbar als gegenüber dem Ammoniak. Bei stundenlangem Kochen mit Anilin wurde das Brom derselben nicht herausgenommen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.