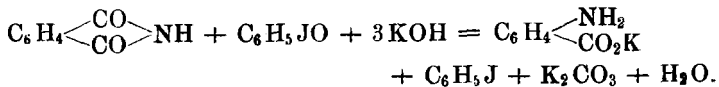


48. J. Tscherniac: Ueber ein neues Mittel zur Erzielung der Hofmann'schen Reaction.

(Eingegangen am 29. December 1902; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. F. Sachs.)

Die Umwandlung von Amidin in Amine durch die Hofmann'sche Reaction liess sich bis jetzt nur durch Hypochlorite oder Hypobromite in alkalischer Lösung ausführen; Hypojodite scheinen unwirksam zu sein, wenigstens wird aus Phtalimid mit Jod und Kali keine Anthranilsäure erhalten. Es dürfte daher von Interesse sein, dass das Jodosobenzol ein neues Mittel bietet, die Hofmann'sche Reaction zu Stande zu bringen.

2.195 g reinen, nach Willgerodt dargestellten Jodosobenzols wurden mit Wasser zu einem feinen Brei zerrieben, zu einer Lösung von 1.47 g Phtalimid in 15 ccm dopp.-norm. Kali zugesetzt und eine Stunde lang durchgeschüttelt, wobei unter Bräunung der Lösung das Jodosobenzol allmählich in ein Oel übergang. Beim Ausäthern wurden 1.8 g farblosen Jodbenzols erhalten (statt 2.14 g). Die rückständige Lösung, mit Essigsäure versetzt und abermals ausgeäthert, gab 1.136 g (statt 1.37 g) ziemlich reiner, bei 142—144° schmelzender Anthranilsäure. Die Reaction verläuft anscheinend ganz glatt nach:



Man kann aber nach dem Beispiel von Graebe<sup>1)</sup> verschiedene Phasen annehmen:

1.  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{NH} + \text{KOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{JO} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO.NJ.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{K} \end{array} \right\rangle + \text{H}_2\text{O}.$
2.  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO.NJ.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{K} \end{array} \right\rangle \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N:CO} \\ \text{CO}_2\text{K} \end{array} \right\rangle + \text{J.C}_6\text{H}_5.$
3.  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N:CO} \\ \text{CO}_2\text{K} \end{array} \right\rangle + 2\text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{K} \end{array} \right\rangle + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$

Zu bemerken ist jedoch, dass man zum Unterschied von der Reaction mit Hypochloriten, keine Isatosäure erhält, wenn man nur ein Molekül Aetzkali zur Anwendung bringt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 2747 [1902]; s. auch A. Hantzsch, ibid. 3579.