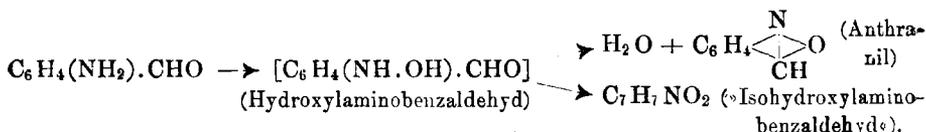


359. Eug. Bamberger: Weiteres über die Oxydation des Orthoaminobenzaldehyds und über seine Beziehungen zum Benzoxazol.

[VII. Mittheilung über Anthranil]

(Eingegangen am 15. Juni 1903.)

Das Folgende knüpft an eine kürzlich¹⁾ erschienene Arbeit an, in welcher festgestellt wurde, dass Orthoaminobenzaldehyd durch neutrale Sulfomonopersäurelösung zu einem Gemisch von Anthranil und einem vorläufig als »Isohydroxylaminobenzaldehyd« bezeichneten Körper von der Formel $C_7H_7NO_2$ oxydirt wird. Beide Stoffe gehen ohne Zweifel aus dem hypothetischen, als primäres Oxydationsproduct zu betrachtenden *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd hervor — der Eine, das Anthranil, durch »innere« Condensation, der Andere, der »Isohydroxylaminobenzaldehyd« durch Umlagerung.



Die Isolirung des Hydroxylaminobenzaldehyds ist noch immer nicht geglückt, obwohl versucht wurde, ihn durch Zusatz von Diazoniumsulfat zur Lösung des zu oxydirenden Aminobenzaldehyds in die »Dauerform« eines Azohydroxyanilids $[CHO.C_6H_4.N(OH).N_2.C_6H_5]$ überzuführen. Vermuthlich ist der durch zwei so eminent reactive Orthosubstituenten ausgezeichnete Hydroxylaminaldehyd äusserst schwer isolirbar.

Die Fortsetzung der Studien über die Oxydation des Orthoaminobenzaldehyds hat gezeigt, dass der Reactionsverlauf verwickelter wird, wenn man durch rechtzeitigen Zusatz von Magnesiumhydroxyd die Anreicherung von Wasserstoffionen verhindert; in diesem Fall entsteht neben dem »Isohydroxylaminobenzaldehyd« an Stelle des Anthranils ein Gemenge von Orthonitrophenol, wenig Orthoaminophenol und Ameisensäure²⁾. Ersetzt man das Magnesiumhydroxyd durch das entsprechende Carbonat, so findet man nebeneinander »Isohydroxylaminobenzaldehyd«, Anthranil, Orthonitro- und Orthoaminophenol, Ameisensäure und Orthoazoxybenzoesäure.

¹⁾ Diese Berichte 36, 829 [1903].

²⁾ Vielleicht auch Kohlensäure, auf welche nicht geprüft wurde. Ferner entsteht viel mehr Harz wie bei der Abwesenheit der Magnesia.

Ich zweifle nicht, dass alle diese Oxydationsproducte aus einem und demselben Grundstoff hervorgehen, aus dem mehrfach erwähnten, zunächst aus Aminobenzaldehyd sich bildenden *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd. Seine weiteren Umwandlungen hängen von der Natur des Mediums ab, innerhalb dessen er entsteht. Ein Theil lagert sich unter allen Umständen — in neutraler, saurer und alkalischer Lösung — in »Isohydroxylaminobenzaldehyd« um; der Letztere fehlt in Folge dessen niemals unter den Producten der Aminobenzaldehydoxydation. Sind Wasserstoffionen zugegen (dieselben entstehen bekanntlich bei Oxydation mit Caro's Reagens), so anhydrisirt sich der der Umlagerung entgangene Rest des Hydroxylaminobenzaldehyds zum Anthranil. In schwach alkalischer Lösung (bei Gegenwart von Magnesiumhydroxyd) zerfällt ein Theil des »Isohydroxylaminobenzaldehyds« in Orthoaminophenol und Ameisensäure gemäss der Gleichung:



und endlich in annähernd neutraler Lösung (bei Anwesenheit von Magnesiumcarbonat) finden alle drei Vorgänge nebeneinander statt: Umlagerung des Hydroxylaminobenzaldehyds zum »Isohydroxylaminobenzaldehyd«, Anhydrisirung des Ersteren zum Anthranil und (theilweise) hydrolytische Aufspaltung des »Isoaldehyds« in Aminophenol und Ameisensäure.

Das Orthoaminophenol erhält sich — wie auch die Oxydation ausgeführt wird — als solches nur in geringem Betrag, da der Hauptantheil weiter zu Orthonitrophenol oxydirt wird. Dass diese Oxydation mittels Sulfomonopersäure bewerkstelligt werden kann, habe ich mit Hrn. Czerkis¹⁾ schon vor Jahren festgestellt.

Das Auftreten kleiner Mengen von *o*-Azoxybenzoësäure wird ebenfalls auf Bildung von *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd zurückzuführen sein; ich vermute, dass ein Theil desselben zu *o*-Nitrosobenzaldehyd oxydirt wird, der sich mit dem Hydroxylaminobenzaldehyd zum Azoxybenzaldehyd vereinigt, und dass dieser Letztere Veranlassung zur Bildung von Azoxybenzoësäure giebt.

Der zunächst schwerverständliche Zusammenhang zwischen dem Orthoaminobenzaldehyd und dem bei der Einwirkung von Sulfomonopersäure aus ihm entstehenden Orthoaminophenol, Orthonitrophenol und der Ameisensäure klärte sich sofort auf, als es gelang, die Natur des »Isohydroxylaminobenzaldehyds« zu enträthseln. Die wichtigsten Eigenschaften dieses Körpers sind folgende:

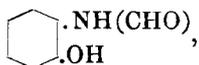
1. Er zerfällt unter der Einwirkung wässriger Aetzlauge schon bei Zimmertemperatur in Orthoaminophenol und Ameisensäure.

¹⁾ Vergl. dessen Dissertation. Zürich 1902.

2. Er verwandelt sich bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natron in Dibenzoyl-*o*-aminophenol — eine auch aus *o*-Aminophenol nach Schotten-Baumann's Verfahren darstellbare Substanz.

3. Er geht beim Erhitzen unter Verlust einer Molekel Wasser in Ladenburg's Benzoxazol (Methenylaminophenol) über.

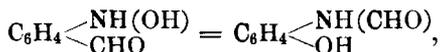
Aus diesem Verhalten des »Isohydroxylaminobenzaldehyds« und seinen schon früher¹⁾ besprochenen Eigenschaften ergibt sich mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit, dass er das bisher unbekannte Formyl-*o*-aminophenol.



darstellt; unter dieser Annahme erscheinen die oben unter 1. bis 3. zusammengestellten Reactionen als selbstverständlich.

Der directe und unanfechtbare Beweis für die Structurformel des »Isohydroxylaminobenzaldehyds« wurde schliesslich durch seine Synthese aus *o*-Aminophenol und Ameisensäure erbracht.

Mit der Aufklärung der Natur des »Isohydroxylaminobenzaldehyds« ist das Dunkel, in welches die Oxydation des Orthoaminobenzaldehyds bisher gehüllt war, hinreichend gelichtet: Zunächst entsteht *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd, der sich unter gewissen Umständen (s. oben) zum Anthranil anhydrisirt, auf alle Fälle aber theilweise im Sinne der Gleichung:



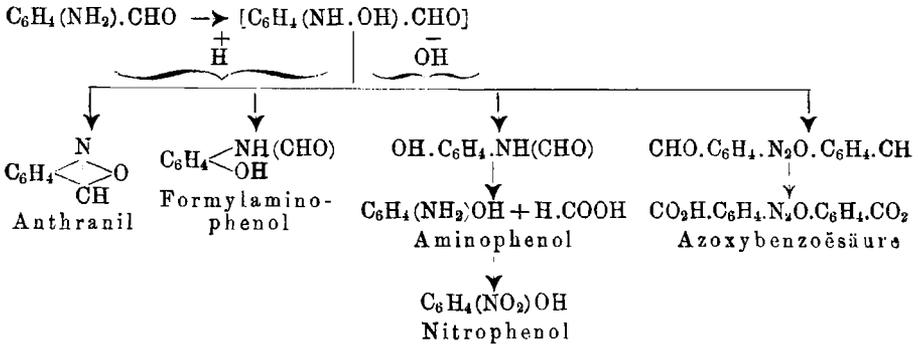
zum »Isohydroxylaminobenzaldehyd« — nunmehr Formylaminophenol — umlagert²⁾. Letzteres zerfällt partiell in Ameisensäure und Aminophenol und aus Aminophenol entsteht durch weitere Oxydation Nitrophenol. Die Entstehungsart der Azoxybenzoesäure ist bereits oben besprochen.

¹⁾ Diese Berichte 36, 833 [1903].

²⁾ Unter den bei der Oxydation mit eiskalter Caro'scher Lösung herrschenden Umständen. Bei der Reduction des *o*-Nitrobenzaldehyds mit Zinn und kochendem Eisessig (wobei bekanntlich sehr viel Anthranil entsteht) habe ich gar kein Formylaminophenol erhalten; vermuthlich anhydrisirt der heisse Eisessig den zunächst entstehenden *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd so rasch zu Anthranil, dass zur Umlagerung keine Zeit bleibt.

Auch bei der Reduction des *o*-Nitrobenzaldehyds mit Ferrosulfat und Ammoniak konnte neben *o*-Aminobenzaldehyd kein Formylaminophenol nachgewiesen werden, offenbar, weil der Hydroxylaminoaldehyd viel rascher reducirt als umgelagert wird.

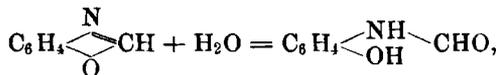
Die Bildung von *o*-Formylaminophenol — eine meines Wissens ohne Analogie dastehende Isomerisationserscheinung — kann als Bestätigung der früher geäußerten Ansicht¹⁾ gelten, dass der Orthohydroxylaminobenzaldehyd das erste Product der Aminobenzaldehydoxydation ist. Letztere lässt sich mit allen ihren eingangs erörterten Verzweigungen jetzt durch folgendes Diagramm zur Darstellung bringen:



Die erste, im Allgemeinen nicht leicht fassbare Stufe der Arylaminoxydation, die Hydroxylaminphase, kann in diesem besonderen Fall in verhältnissmässig grossem Betrag und ohne besondere Vorichtsmaassregeln²⁾ fixirt werden, da sie theils durch Anhydrisirung zu Anthranil, theils durch Umlagerung eine ziemlich grosse Oxydationsbeständigkeit erlangt hat.

Gelegentlich der Synthese des »Isohydroxylaminobenzaldehyds« fand ich, dass Ladenburg diese Substanz, ohne es zu wissen, bereits in Händen hatte, als er das Gemisch von *o*-Aminophenol und Ameisensäure zum Zwecke der Benzoxazoldarstellung der Destillation unterwarf³⁾; bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reaction würde er das *o*-Formylaminophenol als Zwischenglied zwischen Aminophenolformiat und Benzoxazol aufgefunden haben (s. exper. Theil).

Ladenburg³⁾ bemerkt, dass Benzoxazol durch Wasser nur langsam verändert zu werden scheine, sodass ihm die Darstellung des Formylaminophenols,



¹⁾ Diese Berichte 36, 830 [1903].

²⁾ Vergl. diese Berichte 32, 1675 [1899].

³⁾ Diese Berichte 10, 1124 [1877].

überhaupt noch nicht gelungen sei. Ich konnte die Hydrolyse fast quantitativ im Sinne dieser Gleichung herbeiführen, als ich das Benzoxazol einige Zeit der Wirkung siedenden Wassers überliess. Beim Durchschütteln mit verdünnter Salzsäure vollzieht sich die Hydratation schon bei gewöhnlicher Temperatur in kürzester Zeit.

Experimenteller Theil.

*Oxydation des o-Aminobenzaldehyds bei Gegenwart von Magnesia.
(Formylaminophenol, Aminophenol, Ameisensäure, Nitrophenol.)*

Die Lösung von 13 g Orthoaminobenzaldehyd in 2600 g Wasser wurde erst mit 12 g Magnesia usta, dann mit 270 ccm genau neutralisirter Sulfo-monopersäurelösung (2.6 g activem Sauerstoff) bei 0° versetzt und bis zur Beendigung der Oxydation fast ununterbrochen bei tiefer Wintertemperatur (ca. — 2°) geschüttelt. Die schon nach 5 Minuten dunkelbraunroth (viel dunkler als bei Weglassung der Magnesia) gefärbte, alkalisch reagirende Lösung wurde nach zwei Stunden filtrirt, 15 Mal ausgeäthert (Extract A), mit Schwefelsäure stark übersäuert, wieder ausgeäthert (15 Mal mit der Hand, Extract B, zum Schluss im Apparat, Extract C), dann mit überschüssigem Magnesiumcarbonat versetzt und abermals erschöpfend ausgeäthert (Extract D).

Den in der Oxydationsflüssigkeit suspendirten, dunklen Flocken liess sich auch nach der Behandlung mit Salzsäure keine krystallisirbare organische Substanz entziehen.

A hinterliess als Rückstand 4 g eines schwarzen, mit einzelnen Krystallen durchsetzten Harzes, welchem durch einige Tropfen doppelt normaler Schwefelsäure etwas Orthoaminophenol und dann durch kochendes Wasser Orthoformylaminophenol entzogen werden konnte; aus dem mit Thierkohle entfärbten Filtrat krystallisirten 0.8 g des Letzteren in fast reinem Zustand (Schmp.¹⁾ 127°) aus. Das in Wasser nicht Lösliche verwandelte sich beim Waschen mit Chloroform in helle Krystalle des bereits erwähnten²⁾ »condensirten Orthoaminobenzaldehyds« von der Formel $C_{21}H_{17}N_3O$ (1.2 g), während eine durch Petroläther in amorphen, gelben Flocken fällbare Substanz in Lösung ging.

Der Rückstand von B — 7.4 g einer dunkelbraunen, nach Ortho-nitrophenol und zugleich etwas stechend riechenden Krystallkruste — gab an wenig kaltes Wasser etwas o-Aminophenol und Ameisensäure

¹⁾ Sämmtliche Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

²⁾ Diese Berichte 36, 835 [1903]. Es soll gelegentlich beschrieben werden.

ab; Letztere wurde mit dem später zu erwähnenden Antheil dieser Säure vereinigt. Die hinterbleibenden 7 g enthielten Orthoformylaminophenol und

Orthonitrophenol,

durch oftmalige Extraction mit siedendem Petroläther von Ersterem leicht trennbar. Es hinterblieb beim Verdunsten des Petroläthers in Form glänzender gelber, direct bei 46° schmelzender, leicht in Alkalien löslicher Nadeln (1.2 gr), welche so rein waren, dass sie der mit ihnen vorgenommenen Dampfdestillation kaum bedurft hätten. Sie wurde am charakteristischen Geruch, am Schmelzpunkt etc. erkannt, in Orthoaminophenol umgewandelt und zum Ueberfluss auch analysirt

0.1222 g Sbst.: 11.5 ccm N (17° , 724 mm).

$C_6H_5NO_3$. Ber. N 10.07. Gef. N 10.35.

Das in Petroläther kaum lösliche Formylaminophenol wurde in kochendem Wasser aufgenommen, von wenig Harz abfiltrirt und durch Blutkohle von färbenden Verunreinigungen befreit. Die aus B erhaltene Menge beziffert sich auf 2 g vom Schmp. 129° . Seine Eigenschaften sind einer früheren Abhandlung¹⁾ zu entnehmen.

C hinterliess ein halbfestes, schwarzes, sehr stechend riechendes Harz, dem sich durch wenig kaltes Wasser etwas Aminophenol und beträchtliche Mengen *Ameisensäure* entziehen liessen, während aus dem harzigen Rückstand etwa 0.5 g reines *o*-Formylaminophenol isolirbar waren. Die Ameisensäurelösung wurde mit der oben erwähnten vereinigt, mit reiner Lauge alkalisirt, erschöpfend ausgeäthert und nach Zusatz von Schwefelsäure so lange abdestillirt, als das Condensat noch Lakmus röthete. Zum Schluss wurde die übergegangene Säure mit $\frac{1}{10}$ normalem Natron (20.2 ccm) neutralisirt und das nach dem Eindampfen der Salzlösung auf dem Wasserbad hinterbleibende Natriumformiat durch alle seine charakteristischen Reactionen (gegen Silbernitrat, Quecksilberchlorid etc.) identificirt.

Orthoaminophenol

befand sich in D, in geringer Menge aber auch in den anderen, schon abgehandelten Extracten. Es wurde dem Rückstand durch ganz wenig doppelt normale Schwefelsäure entzogen, und nachdem die filtrirte Lösung zur Beseitigung anderer Oxydationsproducte einige Male ausgeäthert war, mittels Soda in Freiheit gesetzt und mit Aether gesammelt. Sämmtliche Antheile dieses Körpers wurden vereinigt, aus kochendem Wasser unter Thierkohlezusatz und zum Schluss aus

¹⁾ *ibid.* 833 unter »Isohydroxylaminobenzaldehyd«.

siedendem Benzol umkrystallisirt. Es schmolz constant bei 176.5^o) genau wie ein Sammlungspräparat und wie die Mischung beider; Identität auch im Uebrigen zweifellos. Gesammtausbeute ungefähr 0.6 — 0.7 g. Analyse des Dibenzoylderivats (Schmp. 183—184.5^o):

0.1628 g Subst.: 0.4508 g CO₂, 0.0755 g H₂O.

C₂₀H₁₅NO₃. Ber. C 75.71, H 4.73.

Gef. » 75.52, » 5.15.

Oxydation des o-Aminobenzaldehyds bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat. (*Anthranil, Formylaminophenol, Aminophenol, Nitrophenol, Ameisensäure und o-Azoxybenzoesäure*).

Die Lösung von 14 g Aminobenzaldehyd in 2800 g Wasser wurde nach Zusatz von 14 g Magnesiumcarbonat, wie es im vorigen Abschnitt angegeben ist, mit 350 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (2.8 g activem Sauerstoff) oxydirt. Die nach zwei Stunden hellrothbraune Flüssigkeit wurde von braunen Flocken filtrirt, 7 Mal mit der Hand (Extract A), darauf im Hagemann'schen Apparat (Extract B) und nach dem Uebersäuern mit Schwefelsäure nochmals im Apparat (Extract C) ausgeäthert.

Der Rückstand von A, 5.3 g rothbraunes Oel, gab an strömenden Dampf 0.5 g (mittels Lauge leicht abtrennbares) *Orthonitrophenol* vom Schmp. 45^o und 1.2 g *Anthranil* (direct reine Sublimatverbindung vom Schmp. 178.5^o liefernd) ab. Aus dem von etwas schwarzem Harz heiss filtrirten Rückstand krystallisirten 3.5 g ziemlich reines, nach einmaligem Umlösen aus Wasser (Thierkohle) ganz reines *Formylaminophenol* vom Schmp. 129^o. Die Mutterlauge wurde stark übersäuert, durch Ausäthern vom Rest des Formylaminophenols befreit, mit Soda alkalisirt und erschöpfend mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe hinterliess 0.05 g bräunlich gefärbtes, bei 172^o schmelzendes *o-Aminophenol*; einmal aus siedendem Benzol unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt, bildete es farblose, glänzende Blättchen vom constanten Schmp. 176.5^o.

Aether B enthielt hauptsächlich *o-Formylaminophenol*, daneben *o-Aminophenol* (0.03 g) und *Ameisensäure*. Aether C hinterliess 0.7 g eines rothbraunen, theilweis krystallinischen Rückstandes, welcher zur Beseitigung allfällig darin vorhandenen Formylaminophenols mit wenig heissem Wasser ausgelaugt wurde. Das in diesem Unlösliche wurde in Aetzlauge aufgenommen, von wenig schwarzem Pech filtrirt, mit Säure wieder ausgefällt und dann aus grossen Meugen siedenden Wassers umkrystallisirt. Es erschien daraus in glänzenden, compacten

) Bad auf 160^o vorgeheizt; gegen 170^o schon Bräunung und beginnendes Sintern.

Nadeln (0.25 g), deren schwach bräunliche Farbe sich beim Umlösen aus kochendem Eisessig verlor. Dass die auf diesem Wege erhaltene Substanz

Orthoazoxybenzoësäure, $C_6H_4(CO_2H) \cdot N_2O \cdot C_6H_4(CO_2H)$, ist, zeigt ihr bei 250—251° liegender¹⁾ Aufschäumungspunkt, ihr Verhalten gegen Lösungsmittel, ihr Stickstoffgehalt:

0.0886 g Sbst.: 7.9 ccm N (16.5°, 729 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.93,

und der directe Vergleich mit einem Sammlungspräparat. Zum Ueberfluss wurde die Säure noch in das sehr charakteristische, aus erkaltendem Alkohol als papierähnlicher Filz²⁾ vom Schmp. 162° (Bad. 159°) krytstallisirende Phenylhydrazinsalz übergeführt und auch dieses an der Hand eines Vergleichspräparates identificirt.

Aus 14 g *o*-Aminobenzaldehyd sind durch Oxydation mit Sulfo-
monopersäure bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat an reinen Stoffen erhalten worden:

Formyl-*o*-aminophenol (ca. 4 g), *o*-Aminophenol (0.05 g),
Anthranil (1.2 g), Ameisensäure (Menge unbestimmt),
o-Nitrophenol (0.5 g), 0.25 g *o*-Azoxybenzoësäure.

Ausserdem entstand viel schwarzes Harz, in welchem vielleicht — es wurde in diesem Fall nicht darauf gefahndet — das schon früher bei der Oxydation von Aminobenzaldehyd erhaltene Condensationsproduct von der Formel $C_{21}H_{17}N_3O$ eingeschlossen war.

Ein besonderer Versuch zeigte, dass bei Anwendung von Sulfo-
monopersäure allein (ohne Magnesium-Hydroxyd oder -Carbonat) keine Spur *o*-Nitrophenol entsteht.

Die Natur des unter dem Namen »Isohydroxylaminobenzaldehyd« in einer früheren Mittheilung³⁾ beschriebenen

o-Formylaminophenols, $C_6H_4(NH \cdot CHO) \cdot OH$,

wurde durch das Studium der folgenden Reactionen erkannt.

Formylaminophenol und Natronlauge.

Die Lösung von 0.5 g Formylaminophenol in 3 ccm vierfach normaler Natronlauge blieb 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur sich

¹⁾ Bad 235°, Hg bis 225° im Bad. Etwas vor 250° schon Bräunung; vergl. diese Berichte 36, 374 [1903].

²⁾ Vergl. diese Berichte 36, 375 [1903].

³⁾ Diese Berichte 36, 833 [1903]. Da die Bildung dieses Körpers bei der Oxydation von Orthoaminobenzaldehyd höchst auffallend war, verwendete ich auf den sicheren Nachweis seiner Constitution ganz besondere Sorgfalt; dies zur Erklärung des Folgenden.

selbst überlassen. Als sie nach dieser Zeit bei 0° mit Eisessig angesäuert wurde, schieden sich 0.3 g fast reines (bei 173° schmelzendes), nur etwas bräunlich gefärbtes Orthoaminophenol aus; das Filtrat gab an Aether weitere 0.1 g ab. In der wässrigen Lösung liess sich Ameisensäure nach bekannten Methoden nachweisen.

Das Aminophenol war, einmal unter Zusatz von Thierkohle aus kochendem Benzol umkrystallisirt, analysenrein (Schmp. 176.5°):

0.1389 g Sbst.: 0.3359 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.0974 g Sbst.: 11.6 ccm N (15°, 710 mm).

C₆H₇NO. Ber. C 66.05, H 6.42, N 12.84.

Gef. » 65.95, » 6.58, » 12.99.

Es ist selbstverständlich, dass das Orthoaminophenol an der Hand eines Vergleichspräparates an allen seinen Reactionen identificirt wurde. Charakteristisch ist das aus der wässrigen Lösung auf Zusatz von Cupriacetat als krystallinischer, hellblauer Niederschlag ausfallende Kupfersalz; es sieht ähnlich wie anthranilsaures Kupfer aus, unterscheidet sich von diesem aber durch die grössere Löslichkeit in verdünnter Essigsäure.

Der Sicherheit halber wurde das aus Formylaminophenol erhaltene Aminophenol noch nach Schotten-Baumann's Methode in das bei 183—184.5° schmelzende *Dibenzoylderivat* übergeführt und dieses mit einem aus käuflichem Aminophenol dargestellten Präparat durch unmittelbaren Vergleich identificirt. Ein anderer Theil (0.7 g) wurde durch zweistündiges Erhitzen mit 14 ccm Essigäther + 0.65 g Essigsäureanhydrid in *Diacetylaminophenol* vom Schmp. 124.5° (Bad 117°) verwandelt; Letzteres krystallisirte, nachdem ein Theil des Lösungsmittels abdestillirt war, beim Erkalten in langen, seideglänzenden Nadeln aus und war direct analysenrein:

0.1381 g Sbst.: 0.3142 g CO₂, 0.0726 g H₂O.

C₁₀H₁₁NO₃. Ber. C 62.17, H 5.70.

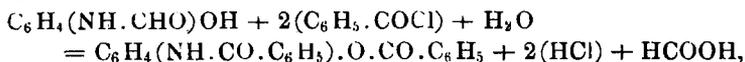
Gef. » 62.05, » 5.83.

Das Diacetylderivat löst sich glatt unter partieller Verseifung in Aetzlauge auf und beim Ansäuern fällt das in gefiederten, glänzend weissen Blättchen krystallisirende *Monacetyl-o-aminophenol*, C₆H₄(NH . COCH₃)OH, vom Schmp. 209° (bei 200° beginnendes Sintern, Bad 195°) aus. Die alkoholische Lösung desselben nimmt auf Zusatz von Ferrichlorid eine grüne, durch Wasserzusatz successiv in Violetbraun und Rothbraun übergehende Farbe an; sein Verhalten erinnert sehr an das analoge (in Wasser erheblich leichter lösliche) Formylaminophenol.

Auch die beiden Acetylderivate wurden mit Präparaten üblicher Darstellungsweise¹⁾ unmittelbar identificirt.

Formylaminophenol, Benzoylchlorid und Natronlauge

reagiren mit einander nach der Gleichung:



welcher in der That die Menge Dibenzoyl-*o*-aminophenol entsprach, die sich bei tropfenweisem Zusatz von 2 g Benzoylchlorid zu einer in andauernder Bewegung gehaltenen und mit Wasser gekühlten Lösung von 1 g Formylaminophenol in 10 ccm doppelt normaler Natronlauge abschied.

Die Ameisensäure war im Filtrat leicht nachzuweisen.

Dibenzoyl-*o*-aminophenol krystallisirt aus erkaltendem Alkohol in feinen, farblosen, atlasglänzenden, bei 183—184.5° (Bad 170°) schmelzenden Nadeln. Löslichkeit:

Alkohol: heiss ziemlich schwer, kalt schwer. — Benzol: heiss leicht, kalt schwer. — Aceton: heiss sehr leicht, kalt leicht. — Chloroform: heiss sehr leicht. — Ligroin: heiss schwer, kalt sehr schwer. — Wasser: kaum in der Kälte.

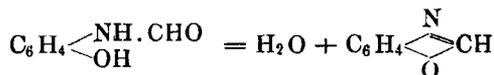
0.1719 g Sbst.: 0.4772 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 0.1563 g Sbst.: 0.4353 g CO₂, 0.07 g H₂O. — 0.1307 g Sbst.: 5.7 ccm N (17°, 721 mm).

C₂₀H₁₅NO₃. Ber. C 75.71, H 4.73, N 4.41.
Gef. » 75.71, 75.95, » 4.92, 4.97, » 4.78.

Zum Zweck sicherer Identificirung wurde dasselbe Präparat auch durch Benzoylirung von *o*-Aminophenol nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt.

Formylaminophenol auf höhere Temperatur erhitzt

anhydrisirt sich gemäss der Gleichung:



zu Benzoxazol. Wie weiter unten gezeigt wird, bildet diese Reaction die zweite Phase in der Ladenburg'schen Synthese des Benzoxazols aus Orthoaminophenol und Ameisensäure.

3 g Formylaminophenol wurden unter Rückflusskühlung eine Stunde auf 160—170° erhitzt, wobei ausser Wasser auch etwas

¹⁾ Ladenburg (diese Berichte 9, 1526 [1876]) giebt den Schmelzpunkt der Monacetylverbindung zu 201° an. S. auch Zincke, Ann. d. Chem. 226, 69.

Ameisensäure entsteht. Dann wurde die Lösung in einem mit Kork und Thermometer versehenen Fractionskölbchen, dessen offenes, nicht gekühltes Abflussrohr schräg nach oben gerichtet war, so lange in einem 220° heissen Paraffinbad erhitzt, bis alles während der Reaction erzeugte Wasser entwichen war und sich das Thermometer constant auf 182—183° einstellte¹⁾. Als das Kölbchen nunmehr umgedreht wurde, destillirte reines Benzoxazol über, in der Vorlage zu glänzenden, farblosen, constant bei 30—31° schmelzenden²⁾ Säulen (2.5 g) vollständig erstarrend. Es wurde durch unmittelbaren Vergleich mit einem nach Ladenburg hergestellten Präparat identificirt.

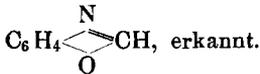
0.1206 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 730 mm).

C_7H_5NO . Ber. N 11.76. Gef. N 11.67.

Synthesen des Formylaminophenols.

A. Aus *o*-Aminophenol, $C_6H_4(NH_2)OH \rightarrow C_6H_4(NH.CHO)OH$.

Ladenburg³⁾, welcher die Einwirkung von Ameisensäure auf Aminophenol zuerst untersucht hat, beschreibt sie folgendermassen: »Werden gleiche Theile von Ameisensäure und *o*-Aminophenol längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt und dann abdestillirt, wobei das über 150° siedende besonders aufgefangen wird, so erhält man ein farbloses . . . Oel etc.«. Letzteres wurde von Ladenburg als Benzoxazol,



Wenn man die unter Rückflusskühlung erhitzte Lösung, statt sie sogleich der Destillation zu unterwerfen, zunächst abkühlt, so gesteht sie zu einem steifen Brei stahlgrauer, fast farbloser Krystalle von nahezu reinem, bei 125° schmelzendem Formylaminophenol (3.6 g); dem abgesaugten Filtrat lassen sich durch Aether weitere geringe Mengen entziehen. Aus 3 g Aminophenol und der gleichen Menge Ameisensäure ergaben sich nach anderthalbstündigem Erhitzen 4.1 g vom Schmp. 124—125° und daraus 3.5 g eines analysenreinen, mit dem aus *o*-Aminobenzaldehyd durch Oxydation hergestellten durchweg identischen Präparats vom Schmp. 129—129.5°.

0.1133 g Sbst.: 0.2545 g CO_2 , 0.0518 g H_2O .

$C_7H_7NO_2$. Ber. C 61.31, H 5.11.

Gef. » 61.26, » 5.10.

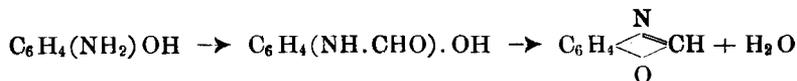
Wie im vorigen Abschnitt gezeigt ist, zerfällt Formylaminophenol beim Erhitzen in Wasser und Benzoxazol. Die Ladenburg'sche

¹⁾ Es wurde versäumt, den Barometerstand zu notiren.

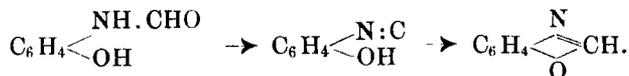
²⁾ Beginnendes Erweichen bei 29°.

³⁾ Diese Berichte 10, 1124 [1877].

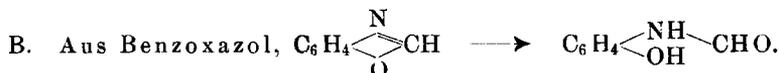
Reaction setzt sich also aus zwei, leicht gegen einander abzugrenzenden Phasen zusammen:



Vermuthlich anhydrisirt sich Formylaminophenol zunächst zum *o*-Isocyanphenol, aus dem sich dann durch spontane Umlagerung Benzoxazol bildet:



Ameisensäure formylirt *o*-Aminophenol schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aus 1 g des Letzteren und 1.5 g wasserfreier Säure liessen sich nach 20-tägigem Stehen 1 g fast reines Formylaminophenol isoliren. Die Componenten verflüssigen sich zunächst, um mit der Zeit zu einem Krystallbrei zu erstarren. Nachdem die überschüssige Ameisensäure an der Luft verdunstet war, wurde der Rückstand auf Thon gepresst, durch Waschen mit ganz wenig Salzsäure von Aminophenol befreit und sein bei 124—125° liegender Schmelzpunkt durch einmaliges Umlösen aus kochendem Wasser (Thierkohle) auf die constant bleibende Höhe von 129—129.5° gebracht.



1.2 g Benzoxazol wurden mit 5 ccm Wasser 4—5 Stunden unter zeitweisigem Umschütteln im Dampfbad erhitzt, wobei es allmählich in Lösung geht; bei andauerndem Turbiniren ist die Verseifung natürlich in viel kürzerer Zeit beendet. Aus der erkaltenden, schliesslich nicht mehr nach Benzoxazol riechenden Flüssigkeit krystallisiren 1.2 g analysenreines, direct und constant bei 129—129.5° schmelzendes Formylaminophenol in Form glänzend weisser Blättchen. Dem Filtrat lassen sich durch Aether 0.14 g bräunlicher Krystalle vom Schmp. 110° entziehen und aus diesen durch Waschen mit ganz wenig verdünnter Salzsäure und nachfolgende Krystallisation aus kochendem Wasser nochmals 0.08 g reines Formylaminophenol gewinnen. Insgesamt werden 1.28 g erhalten, während sich 1.38 g berechnen.

Die salzsaure Lösung hinterlässt beim Eindunsten ein durch Aether zerlegbares Gemisch von Formylaminophenol und Orthoaminophenolchlorhydrat (0.1—0.15 g).

Wasserstoffionen beschleunigen die Hydratation des Benzoxazols so sehr, dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur in kürzester

Zeit verläuft. Als 0.7 g Benzoxazol mit 5 ccm doppeltnormaler Salzsäure geschüttelt wurden, verflüssigten sie sich zunächst und nach 10—12 Minuten war der Gefässinhalt in einen Brei von fast reinem Formylaminophenol umgewandelt. Es wog — abgesaugt und auf Thon getrocknet — 0.5 g und schmolz direct bei 125° , ein Mal aus Wasser umkrystallisirt bei $129-129.5^{\circ}$.

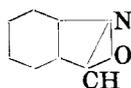
0.1428 g Sbst.: 0.322 g CO_2 , 0.0628 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$. Ber. C 61.31, H 5.11.

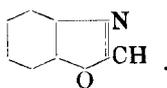
Gef. » 61.49, » 4.89.

Die Eigenschaften des Benzoxazols.

Die kurze Charakteristik Ladenburg's beschränkt sich auf Angabe des Schmelzpunkts, des Siedepunkts, der Luftbeständigkeit und der Verseifbarkeit durch heisse, concentrirte Salzsäure zu *o*-Aminophenol. Bei näherer Beschäftigung mit dem Benzoxazol fand ich, dass dasselbe in den verschiedensten Beziehungen an das Anthranil erinnert, dem es ja constitutionell sehr nahe steht¹⁾:



Anthranil



Benzoxazol.

Ich führe in dieser Beziehung folgende, bisher nicht erwähnte Eigenschaften an:

1. Es besitzt einen eigenartig penetranten, dem des Anthranils nicht unähnlichen Geruch.

2. Es ist wie Anthranil äusserst leicht mit Dampf flüchtig.

3. Es hat wie Anthranil schwach basische Eigenschaften. Concentrirte Salzsäure löst es schon in der Kälte momentan auf und scheidet es auf sofortigen Zusatz von Wasser, in dem es sich nur wenig löst, als bald erstarrendes Oel wieder ab.

4. Es vereinigt sich mit Quecksilberchlorid zu einem Additionsproduct, welches dem Anthranil-Sublimat in Bezug auf Krystallhabitus, Löslichkeitsverhältnisse, Dissociirbarkeit und Formeltypus überraschend ähnlich ist.

Trägt man die concentrirt alkoholische Lösung von 2 g Benzoxazol in eine kalt gesättigte Lösung von 4.6 g Sublimat ein, so scheiden sich sofort seidglänzende, weisse Nadeln der Verbindung [$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}, \text{HgCl}_2$] im Zustand der Analysenreinheit aus (5.5 g); aus dem Filtrat lassen sich weitere 0.8 g erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 36, 827 [1903].

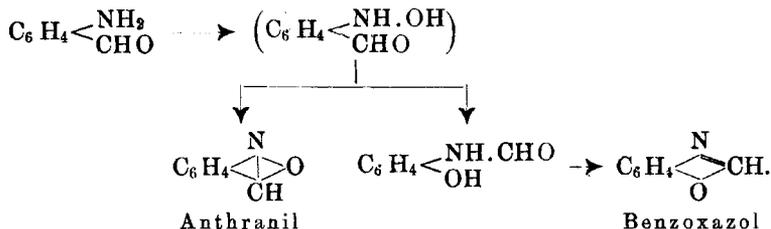
Die Krystalle erweichen, in ein auf 154° vorgeheiztes Bad getaucht, bei etwa 158° und sind erst bei 168—169° ganz verflüssigt; dieses unscharfe und allmähliche Schmelzen ist der ganz reinen Substanz eigenthümlich.

0.1905 g Sbst.: 0.1128 g HgS, 0.09724 g Hg.— 0.1199 g Sbst.: 4 ccm N (16°, 718 mm).

C_7H_5NO , HgCl₂. Ber. Hg 51.28, N 3.59.
Gef. » 51.04, » 3.66.

Die Verbindung löst sich in Alkohol, Benzol oder Wasser beim Kochen leicht, in der Kälte schwer auf. Heißes Wasser zerlegt sie in die Componenten. Erhitzt man sie mit Chlorkaliumlösung in einem Dampfstrom, so nimmt derselbe Benzoxazol in der von der Theorie geforderten Menge mit fort.

Es mag zum Schluss noch darauf hingewiesen werden, dass sich die beiden so ähnlichen Ringsysteme — das Benzoxazol und das Anthranil¹⁾ — aus demselben Grundstoff, nämlich aus *o*-Aminobenzaldehyd, herstellen lassen:



Hrn. Dr. Leo Rudolf danke ich für seine hingebungsvolle und vortreffliche Assistenz.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

¹⁾ Wie ich kürzlich (diese Berichte 36, 836 [1903]) mittheilte, lässt sich *o*-Nitrosobenzylalkohol, $C_6H_4 \begin{array}{l} \left\langle \begin{array}{l} NO \\ CH_2.OH \end{array} \right\rangle$, sehr leicht (z. B. durch kochendes Wasser) zu Anthranil anhydrisiren. Ich füge nachträglich hinzu, dass dieser Vorgang auch beim Aufbewahren der trocknen Krystalle des Nitrosobenzylalkohols stattfindet, denn ein 6 Monate im verschlossenen Glas aufbewahrtes, ganz reines Präparat zeigte nach dieser Zeit (schwachen, aber) vollkommen deutlichen Geruch nach Anthranil.