

erreicht ist, den Process zu unterbrechen, damit durch das sehr concentrirte, geschmolzene Alkali keine Zerstörung des stickstofffreien Productes hervorgerufen wird. Letzteres scheidet sich als gelbliches Oel während der Schmelze ab. Man nimmt es in Aether auf, der es als hellgelbe, zähe Flüssigkeit zurücklässt. Mit alkoholischer Pikrinsäurelösung lieferte es ein Pikrat, das sich aus wenig Alkohol in prachtvollen, rothbraunen Nadeln abschied, die sich durch Schmp. 110—112°, sonstige Eigenschaften und Analyse mit dem Pikrat des Methylthebaols¹⁾ identisch erwiesen.

0.1846 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.3783 g CO₂, 0.0673 g H₂O. — 0.3322 g Sbst.: 0.46 g AgJ (nach Zeisel).

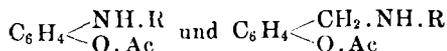
C₁₇H₁₆O₃ + C₆H₃N₃O₇. Ber. C 55.53, H 3.82, OCH₃ 18.70.
Gef. » 55.91, » 4.05, » 18.26.

Die Ausbeute ist gut; auch beim Digeriren mit alkoholischer Natriumäthylatlösung entweicht Trimethylamin, und es lässt sich Methylthebaol isoliren.

563. K. Auwers: Ueber die Benzoylderivate des Salicylamids.

(Eingegangen am 2. October 1905.)

In einer grösseren Arbeit²⁾ habe ich nachgewiesen, dass ortho-substituirte Phenolester von der Form



in der Regel sofort durch intramolekulare Umlagerung in die isomeren Stickstoffester übergehen.

Bei den Untersuchungen hierüber wurde u. a. auch geprüft, ob durch Abschwächung des basischen Charakters der Gruppe .NH.R diese Wanderung des Säurerestes erschwert oder verhindert werden könne. Es wurden zu diesem Zwecke derartige Verbindungen mit negativen Substituenten untersucht, doch konnte kein Unterschied gegenüber dem Verhalten der Stammsubstanzen beobachtet werden.

Eine sehr willkommene und interessante Ergänzung haben diese Versuche durch die vor kurzem erschienene Arbeit von Titherley und Hicks³⁾ über die Benzoylderivate des Salicylamids erfahren.

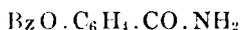
¹⁾ Vergl. Pschorr, Seydel und Stöhrer, diese Berichte 35, 4406 [1902]; Vongerichten, diese Berichte 35, 4410 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. 332, 159 [1904].

³⁾ Journ. chem. Soc. 87, 1207 [1905].

Diese Forscher haben ausser einem Di- und Tri-Benzoat zwei isomere Monobenzoate des Salicylamids dargestellt, von denen das bei 144° schmelzende wenig beständig ist und sich unter verschiedenen Bedingungen leicht in das stabile Isomere vom Schmp. 208° umlagert.

Die Isomerie soll nach Ansicht der Autoren ihren Ausdruck in den Formeln

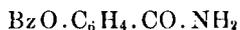


Schmp. 144°, labil

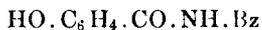


Schmp. 208°, stabil

finden, doch kann es nach ihren eigenen Untersuchungen keinem Zweifel unterliegen, dass diese Auffassung irthümlich ist, die beiden Isomeren vielmehr im Verhältniss von *O*-Benzoat zu *N*-Benzoat stehen:



Schmp. 144°, labil



Schmp. 208°, stabil

Von den vier Gründen, die Titherley und Hicks gegen die auch von ihnen in Betracht gezogene Möglichkeit anführen, dass eines der Isomeren ein *N*-Ester sei, ist keiner beweiskräftig. In's Gewicht könnte höchstens ihr zweiter Einwand fallen, dass Dibenzamid durch Erhitzen mit Ammoniak gespalten werde, während die beiden Benzoate dagegen beständig seien. Es ist jedoch zur Genüge bekannt, welche tiefgreifenden Einfluss Substituenten, zumal Orthosubstituenten, auf den Verlauf von Reactionen ausüben können; ausserdem ist im besonderen durch Arbeiten von E. Fischer¹⁾, sowie von H. Goldschmidt und L. Oslan²⁾ festgestellt worden, dass Verseifungen durch die Möglichkeit einer gleichzeitigen Salzbildung in vielen Fällen sehr erschwert werden. Darnach ist der Unterschied in dem Verhalten des Dibenzamids und seines *o*-Oxyderivates, d. h. des Benzoats vom Schmp. 208°, keineswegs auffallend.

Mit der von Titherley und Hicks für das hochschmelzende Benzoat vorgeschlagenen Formel ist, abgesehen von allen theoretischen Bedenken, die verhältnissmässig grosse Beständigkeit dieses Körpers gegen wässriges und alkoholisches Alkali, sowie namentlich gegen kalte, concentrirte Schwefelsäure unvereinbar; auch sollte man von einer derartigen Substanz erwarten, dass sie unter den gleichen Bedingungen wie das Isomere in Nitril übergehe und sich leichter acetyliren lasse als dieses, während das Gegentheil der Fall ist.

Dagegen ist, wie nicht näher ausgeführt werden soll, das gesammte Verhalten der beiden Isomeren, namentlich ihre ungleiche Beständigkeit gegen verseifende Agentien, mit der oben gegebenen Auffassung im besten Einklang. Auch die Entstehung der hochschmel-

¹⁾ Diese Berichte 31, 3266 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 32, 3390 [1899].

zenden Verbindung durch partielle Spaltung des *O,N*-Dibenzoats und des *O,N,N*-Tribenzoats beweist, dass sie ein Stickstoffester ist¹⁾).

Die Untersuchungen von Titherley und Hicks führen also zu dem interessanten Ergebniss, dass in Folge der starken Abschwächung, die der basische Charakter der Amidogruppe durch das benachbarte Carbonyl erfahren hat, *o*-Derivate von der Form I im Gegensatz zu den Verbindungen des Typus II



existenzfähig sind.

Indessen ist die Anziehung des stickstoffhaltigen Restes auf das Säureradical doch nicht gänzlich vernichtet worden, wie aus der Neigung des labilen *O*-Benzoats, sich in den stabilen *N*-Ester umzulagern, deutlich hervorgeht.

Es bestehen bei diesen Isomeren mithin ähnliche Verhältnisse, wie ich sie bei den Estern des *o*-Amidobenzylalkohols²⁾ und später, in Gemeinschaft mit R. Bondy und O. Bürger, bei den Acetaten der Phenylhydrazone von aromatischen *o*-Oxyaldehyden³⁾ beobachtet habe.

Namentlich die Reaction



scheint mit der von Titherley und Hicks untersuchten Umlagerung eine weitgehende Aehnlichkeit zu besitzen. Es wurde nämlich seiner Zeit festgestellt, dass die Isomerisirung jener *O* Acetate leicht in Pyridin, dagegen nicht in siedendem Toluol erfolgt, und ebenso ist nach den Angaben der genannten Autoren das *O*-Benzoat des Salicylamids in heissem Benzol beständig, während sich in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur schon nach 15 Minuten der Beginn der Umlagerung erkennen lässt.

Auffallend ist allerdings die Angabe, dass das Benzoat vom Schmp. 144° in Eisessig keine Veränderung erleiden soll, da Eisessig zu den Mitteln gehört, die in der Wärme die Umwandlung der *O*-Acetate jener Hydrazone in *N*-Ester wesentlich beschleunigen. Vermuthlich wird sich bei höherer Temperatur für jenes Benzoat das-

1) Sollte noch ein directer Beweis für die Natur des Benzoats vom Schmp. 208° nöthig erscheinen, so würde sich dieser voraussichtlich durch eine genauere Untersuchung der Acetylrungs- oder Methylyrungs-Producte dieses Körpers erbringen lassen, die umgekehrt durch Benzoylrung der Amide $\text{C}_2\text{H}_3\text{O.O.C}_6\text{H}_4.\text{CO.NH}_2$ und $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CO.NH}_2$ oder $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CO.NH.CH}_3$ erhältlich sein werden.

2) Diese Berichte 37, 2249 [1904].

3) Diese Berichte 37, 3903, 3915, 3929 [1904].

selbe ergeben, zumal heisses Wasser und Alkohol gleichfalls die Umlagerung dieser Verbindung beschleunigen und die Autoren die Vermuthung aussprechen, dass im allgemeinen ionisirende Mittel in gleicher Weise wirken.

Ob dieser Zusammenhang bei den von mir untersuchten Verbindungen besteht, lässt sich zur Zeit nicht angeben, verdient aber festgestellt zu werden, wie auch nach anderen Richtungen die Versuche über die Umlagerungen acylierter Amidooxyverbindungen von mir noch fortgesetzt werden.

Ebenso wäre es erwünscht, wenn die HHrn. Titherley und Hicks die Bedingungen für die Umlagerung ihres O-Benzoats in das *N*-Derivat noch genauer studiren und ihre Untersuchungen auf analoge Verbindungen, namentlich die Acetate des Salicylamids und die entsprechenden Abkömmlinge des Salicylmethylamids, $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CO.NH.CH}_3$, ausdehnen wollten¹⁾.

Greifswald, Chemisches Institut.

564. Felix B. Ahrens und Adolf Stapler:
Die Grignard'sche Reaction bei Dihalogeniden.

(Aus dem landw.-techn. Institut der Universität Breslau.)

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Theoretischer Theil.

Im Anschluss an die in diesen Berichten²⁾ erschienene Veröffentlichung theilen wir heute die Ergebnisse unserer weiteren Untersuchungen mit. Bei der Wiederholung der Versuche, der Einwirkung von Magnesium auf Aethylenbromid und Aether, traten Abweichungen von dem bisher beobachteten Reactionsverlaufe auf. Während wir früher, gleichgültig ob wir in der Kälte oder bei Siedetemperatur arbeiteten, als Hauptproduct stets die Organomagnesiumverbindung

¹⁾ Noch vor Absendung des Manuscriptes ersehe ich aus dem »Ferienheft« dieser Berichte (S. 2792), dass die HHrn. Einhorn und Schupp bereits vor dem Erscheinen der Arbeit der englischen Forscher auf Grund eigener Versuche gleichfalls zu der Anschauung gelangt sind, dass in dem bei 208° schmelzenden Benzoat des Salicylamids ein *N*-Ester vorliegt. Die oben stehenden Ausführungen erhalten dadurch erhöhte Sicherheit.

²⁾ Diese Berichte 38, 1296 [1905].