

Verhalten der Sulfobenzoëssäure in der Oxydationsschmelze.

Keines *m*-sulfobenzoësaures Natrium, welches beim Verschmelzen mit Kalihydrat bei 220° eine vollkommen quantitative Ausbeute von *m*-Oxybenzoësäure lieferte, wurde unter genau denselben Bedingungen unter Zusatz von 1 Mol. Bleisuperoxyd verschmolzen. Das Bleisuperoxyd wurde langsam und nur zum kleineren Theil reducirt. Die Ausbeute an *m*-Oxybenzoëssäure betrug 97 pCt; es waren also 2–3 pCt. der Säure durch das Bleisuperoxyd verbrannt worden. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff wurde auf Benzoëssäure geprüft. Es war aber nur eine Spur entstanden, genau wie beim Verschmelzen ohne Bleisuperoxyd.

Da bei diesem Versuch die Reduction des Bleisuperoxyds nicht von Anfang an eintritt, so ist es wohl wahrscheinlich, dass zuerst die Sulfonsäure in Oxybenzoëssäure verwandelt wird und dann erst die Bildung von Bleioxyd erfolgt. Es war nun immerhin möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, dass das Bleioxyd in der Alkalischmelze bei Gegenwart von Wasser die Elimination der Sulfongruppe als schwefelsaures Blei und ihren Ersatz durch Wasserstoff bewirken kann. Wir haben daher das *m*-sulfobenzoësaure Natrium mit Kalihydrat und Bleioxyd verschmolzen. Es wurde aber, wie bei dem Verschmelzen ohne Oxydationsmittel, nur eine äusserst geringe Menge Benzoëssäure erhalten; die Ausbeute an *m*-Oxybenzoëssäure war fast quantitativ. Das Bleioxyd hatte sich hierbei, wie bei den Versuchen mit Bleisuperoxyd, in die krystallinisch rothe Modification verwandelt.

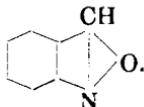
Bleisuperoxyd und Bleioxyd haben demnach in den Oxydationsschmelzen keinen directen Einfluss auf die Elimination der Sulfongruppe.

402. Carlo Baezner und August Gardiol:

Ueber *o*-Nitrobenzophenon und seine Reductionsproducte.

(Eingegangen am 10. Juli 1906.)

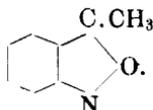
Friedländer und Schreiber¹⁾ haben in der Reihe der verschiedenen Reductionsproducte des *o*-Nitrobenzaldehydes einen Anhydrohydroxylamino-benzaldehyd zuerst entdeckt, welchem folgende Constitutionsformel zukommt:



¹⁾ Diese Berichte 28, 1382 [1895].

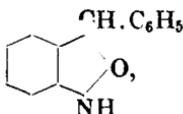
Die Richtigkeit dieser längst discutirten Anthranilformel geht aus der ausführlichen Arbeit von Bamberger und Demuth¹⁾ hervor.

Bei gelinder Reduction des *o*-Nitro-acetophenons erhielten Bamberger und Elger²⁾, indem sie ein bereits von Camps³⁾ erhaltenes Product eingehender untersuchten, ein Homologes des Anthranils, welches in ganz analoger Weise aus *o*-Nitro acetophenon entsteht, wie das Anthranil aus *o*-Nitrobenzaldehyd; sie erhielten durch Reduction mit »Zink und Salmiak«, sowie mit »Zinn und Eisessig« das Methylanthranil, welchem folgendes Symbol zukommt:



Ausserdem konnten Bamberger und Lindberg⁴⁾ feststellen, dass *o*-Nitrobenzophenon auch zu einem Anthranil reducirt ist.

Wir haben nun *o* Nitrobenzophenon mittels »Aluminium-Amalgam« reducirt und konnten in diesem Falle die Anthranilbildung nicht beobachten. Phenylanthranil bildet prachtvoll glänzende, schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 52—53°; wir erhielten mit quantitativer Ausbeute glänzende Krystalle, welche bei 116.5° schmelzen, und deren Analysen für folgende Constitutionsformel sprechen:



sie können also als *o*-Hydroxylamino diphenyl-carbinol-derivat betrachtet werden. Schon früher hatte Wislicenus⁵⁾ eine ähnliche Structur für sein aus *o*-Nitro-acetophenon und »Aluminium-Amalgam« erhaltenes Reducionsproduct vorgeschlagen; diese Auffassung hielten Bamberger und Elger⁶⁾ für irrtümlich, jedoch spricht unsere Beobachtung zu Gunsten der Wislicenus'schen Annahme.

6 g *o*-Nitrobenzophenon wurden in 150 ccm Aether gelöst und hierauf 5 g frisch dargestelltes Aluminium-Amalgam eingetragen. Schon in der Kälte findet eine heftige Reaction statt, und die gelbe, ätherische Schicht wird nach und nach entfärbt. Hat die Reaction eine

¹⁾ Diese Berichte 34, 3875, 4015 [1901].

²⁾ Diese Berichte 36, 1616 [1903].

³⁾ Diese Berichte 32, 3232 [1899]. Arch. für Pharm. 240, 423.

⁴⁾ Diese Berichte 36, 1615 [1903]. ⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 54, 53.

⁶⁾ Diese Berichte 36, 3654 [1903].

Stunde angehalten, so kann die ätherische Lösung abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure geschüttelt werden. Natronlauge fällt aus der sauren, wässrigen Lösung eine bald krystallinisch werdende Masse, die aus Benzol-Ligroïn leicht gereinigt werden kann und schöne, glänzende, weissliche Krystalle liefert. Dieses bei 116.5° scharf schmelzende Product, welches also weder mit Aminobenzhydrol, noch mit Phenylanthranil identisch ist, gab uns bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2069 g Sbst.: 0.5977 g CO₂, 0.1176 g H₂O. — 0.1180 g Sbst.: 0.3425 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1205 g Sbst.: 7.4 ccm N (14°, 730 mm).

C₁₃H₁₁NO. Ber. C 79.13, H 6.65, N 7.12.
Gef. » 78.80, 79.16, » 6.36, 6.64, » 6.93.

Nach Elbs haben wir auch *o*-Nitrobenzophenon elektrolytisch reducirt und sind zu einem identischen Resultat gekommen, d. h. wir erhielten mit dem elektrischen Strom in alkoholischer Lösung dasselbe Reductionsproduct, welches uns Aluminium-Amalgam lieferte. Die beiden Reductionsverfahren stehen also in näherer Verwandtschaft.

Kathodische Flüssigkeit:

2 g *o*-Nitrobenzophenon, 33 ccm 96-procentiger Alkohol, 6.6 ccm Wasser, 0.4 g Natriumacetat, Bleikathode.

Anodische Flüssigkeit:

eine kalt gesättigte, wässrige Sodalösung, Bleianode.

Nachdem wir etwas mehr, als die theoretische Ampèremenge, hindurchgeführt hatten, wurde die braune, kathodische Flüssigkeit abdestillirt, das zurückgebliebene, fest gewordene Oel sammt Krystallen mit Wasser behandelt, abgesaugt und aus Benzol-Ligroïn gereinigt. Wir erhielten auf diese Weise 1.5 g schöne, weisse, bei 116° schmelzende Krystalle.

0.2059 g Sbst.: 0.5981 g CO₂, 0.1200 g H₂O.

C₁₃H₁₁ON. Ber. C 79.13, H 6.65.
Gef. » 79.22, » 6.52.

Genf, Universitäts-Laboratorium.
