

**343. Eug. Bamberger und Frank Lee Pyman: Reduktion der *o*-Nitro-benzoesäure und ihrer Ester.**

(Eingegangen am 7. Juni 1909.)

Wir haben vor 5 Jahren in einer kurzen Notiz<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, daß der durch Reduktion des *o*-Nitrobenzoesäureäthylesters leicht zu erhaltende

*o*-Hydroxylamino-benzoesäureester,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH(OH) \\ COOC_2H_5 \end{array} \right.$ ,

in gewissen Eigenschaften von allen bisher bekannten Arylhydroxylaminen abweicht und daher in besonderem Maße untersuchenswert ist. Die damals in Aussicht gestellte, genauere Bearbeitung dieses Themas ist inzwischen von uns ausgeführt<sup>2)</sup> und auf den *o*-Hydroxylamino-benzoesäuremethylester, vor allem aber auf die *o*-Hydroxylamino-benzoesäure selbst ausgedehnt worden. Unsere Resultate sind folgende:

*o*-Hydroxylamino-benzoesäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH(OH) \\ COOH \end{array} \right.$ ,

— in unreinem Zustand bereits 1895 von der Firma Kalle in Biebrich (D. R.-P. 89978) und kurz darauf auch im hiesigen Laboratorium von Hrn. Sand aus *o*-Nitrobenzoesäure dargestellt — besitzt die allgemeinen Eigenschaften der  $\beta$ -Arylhydroxylamine: amphoteren Charakter, Reduktionsvermögen, Empfindlichkeit gegen Ätzlaugen und Luft usw. Oxydationsmittel verwandeln sie in *o*-Nitroso-benzoesäure; mit dieser kondensiert sie sich zu *o,o'*-Azoxybenzoesäure. Salpetrige Säure erzeugt ein von uns nicht isoliertes Nitrosamin<sup>3)</sup>, offenbar ein

*o*-carboxyliertes Nitroso-phenylhydroxylamin,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N \left\langle \begin{array}{l} NO \\ OH \end{array} \right. \\ COOH \end{array} \right.$ ,

denn es eignet ihm die charakteristische Eisenreaktion der Nitroso-arylhydroxylamine<sup>4)</sup>; zugleich entsteht ein Diazoniumsalz — vermutlich

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 2700 [1903].

<sup>2)</sup> Die Resultate sind in der Dissertation von Dr. Pyman (Zürich 1904) niedergelegt. Dem Benzisoxazolone ist darin vom Verfasser irrthümlicherweise die Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N.OH \\ CO \end{array} \right.$  und der Name Oxy- $\psi$ -anthranil beigelegt worden.

<sup>3)</sup> Die Angaben über dies Nitrosamin sowie dasjenige des Hydroxylamino-benzoesäureäthylesters (S. 2299, Note 1) teilen wir mit allem Vorbehalt mit, da der Gegenstand nur flüchtig untersucht worden ist.

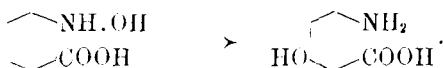
<sup>4)</sup> Diese Berichte **29**, 2412 [1896]; **42**, 1679, 1694 [1909].

dasjenige der *o*-Diazobenzoessäure, denn es ist bekannt, wie leicht die Nitrosoarylhydroxylamine (z. B. unter Einwirkung von Wasserstoffionen) eine Selbstreduktion zu Diazoniumsalzen<sup>1)</sup> erfahren:

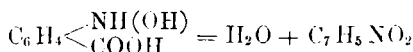


Durch luftfreies, alkoholisches Kali entsteht vorwiegend *o,o'*-Azoxybenzoessäure, zugleich beträchtliche Mengen *o*-Nitrobenzoessäure und wenig Anthranilsäure; die Beobachtung, daß alkoholisches Kali teilweise oxydierend wirkt, ist eigentümlich, steht aber nicht vereinzelt da.

Kochendes, vom Sauerstoff befreites Wasser oxydiert die Hydroxylaminobenzoessäure zur Azoxybenzoessäure, teils lagert es sie in *p*-Aminophenol-carbonsäure um:



Die Isomerisation vollzieht sich im vorliegenden Fall zwar auch unter der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure, aber — im Gegensatz zu anderen Arylhydroxylaminen — nur in ganz untergeordnetem Maße; denn Wasserstoffionen wirken zur Hauptsache wasserentziehend auf die Hydroxylaminobenzoessäure, und verwandeln sie gemäß der Gleichung



in ein Anhydrid, von welchem im Folgenden noch ausführlich die Rede sein wird.

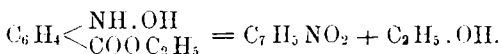
Der Hydroxylamino-benzoessäureäthylester wird analog der Säure, nämlich durch Reduktion des *o*-Nitrobenzoessäureäthylesters, erhalten. Seine Eigenschaften gleichen im großen und ganzen denen der übrigen Arylhydroxylamine; er ist in Mineralsäuren<sup>2)</sup> löslich, reduziert Kupferacetat und Silbernitrat, oxydiert sich leicht zum entsprechenden Nitrosokörper, dem *o*-Nitroso-benzoessäureäthylester, liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure ein (nicht

<sup>1)</sup> Diese Berichte **27**, 1554 [1894]; **28**, 246 [1895]; **31**, 575 [1898]; **42**, 1681, 1708 [1909].

<sup>2)</sup> Wir gaben in unserer vorläufigen Notiz, diese Berichte **36**, 2701 [1903], an, daß der Ester »von stark verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nicht merkbar leichter als von Wasser aufgenommen wird.« Inzwischen überzeugten wir uns, daß etwas stärkere Säure unzweifelhaft leichter löst als Wasser.

isoliertes) Nitrosamin, welches durch einen Überschuß des Reagens äußerst leicht in Diazoniumsalz übergeführt wird usw.<sup>1)</sup>.

Bemerkenswert und abweichend von den Reaktionen der übrigen  $\beta$ -Arylhydroxylamine ist sein Mangel an Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung und sein Verhalten gegen Laugen. Während sich die Lösungen aromatischer  $\beta$ -Hydroxylamine sonst auf Zusatz von Ätzalkalien infolge beschleunigter Luftoxydation<sup>2)</sup> trüben, löst sich der *o*-Hydroxylaminobenzoessäureester — anscheinend wie eine Säure, oder besser gesagt, wie ein Amphoter — klar in verdünnter Natroudlauge auf; die so erhaltene, anfangs orange-gelbe Lösung verblaßt im Verlauf weniger Augenblicke und scheidet auf Zusatz von Mineralsäuren das nämliche Anhydrid  $C_7H_5NO_2$  ab<sup>3)</sup>, welches, wie eben erwähnt, aus *o*-Hydroxylaminobenzoessäure unter der Einwirkung von Wasserstoffionen erzeugt wird; zugleich entsteht Äthylalkohol:



In ganz analoger Weise wird der dem Äthylester auch sonst sehr ähnliche Hydroxylaminobenzoessäuremethylester durch Alkalien fast momentan in das erwähnte Anhydrid und Methylalkohol zerlegt.

Die rasche Einwirkung von Ätzlaugen auf die Ester der Hydroxylaminobenzoessäure dürfte die Ursache des fehlenden Reduktionsvermögens gegenüber Fehlings Reagens-Lösung sein; die Sauerstoffaufnahme erfolgt offenbar so langsam, daß sie durch die Wirkung der Hydroxylionen überholt wird.

*Hydroxylamino-benzoessäureanhydrid* rötet feuchtes Lackmuspapier, ist also eine Säure; dementsprechend löst es sich als solches in Ätzalkalien und sogar in Soda- und Ammoniaklösung auf. Es war leicht festzustellen, daß diese Salzlösungen von den alkalischen Lösungen der Hydroxylaminobenzoessäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH.OH \\ COOH \end{array} \right.$ , verschieden sind.

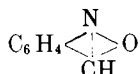
Die Frage nach der Natur des Anhydrids,  $C_7H_5NO_2$ , die den Hauptgegenstand der vorliegenden Arbeit bildet, steht in gewissem Zusammenhang mit dem Anthranil-Problem; dort handelt es sich um das innere Anhydrid einer *o*-Phenyl-hydroxylamino-carbonsäure,

<sup>1)</sup> vergl. S. 2297, Note 3 und S. 2308.

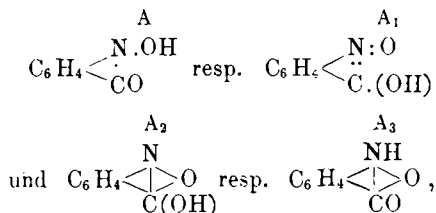
<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 273 [1900].

<sup>3)</sup> Nachdem wir diese Tatsache in unserer Notiz (diese Berichte **36**, 2700 [1903]) erwähnt hatten, teilte uns Hr. Dr. Rising brieflich mit, daß er aus *o*-Hydroxylaminobenzoessäure und Mineralsäuren einen Körper von denselben Eigenschaften wie der unserige erhalten habe.

beim Anthranil um dasjenige eines *o*-Phenyl-hydroxylamino-aldehyds. Der Anthranilformel<sup>1)</sup>

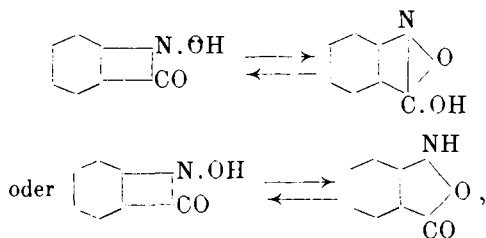


stehen die Symbole



als allfälliger Ausdruck für das Anhydrid der *o*-Hydroxylaminobenzoesäure gegenüber. Die den Formeln A und A<sub>1</sub> oder A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> entsprechenden Stoffe stehen im Verhältnis der Tautomerie<sup>2)</sup>.

Eine durch die Zeichen:



ausgedrückte Tautomerie würde den wechselseitigen Übergang zweier Ringsysteme mit verschiedener Zahl der ringbildenden Elemente bedeuten — eine Erscheinung, die unseres Wissens mit allen bisherigen Erfahrungen im Widerspruch steht.

Zunächst wurde die Konstitution der Alkyl- und Acylabkömmlinge des Hydroxylaminobenzoesäureanhydrids festgestellt.

Die Produkte der Alkylierung seines Natriumsalzes sind *N*-Alkylderivate von der Formel  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2:\text{NAlk}$ , denn sie sind zu *N*-alkylierenden Anthranilsäuren,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH.Alk} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$ , reduzierbar, welche mit den

<sup>1)</sup> Die von Anschütz-Schroeter, Lehrbuch II, 671, X. Auflage vorgeschlagene Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array} \text{O}$  ist im Text nicht mit aufgeführt, weil zwischen ihr und  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$  auf chemischem Weg kaum zu entscheiden ist.

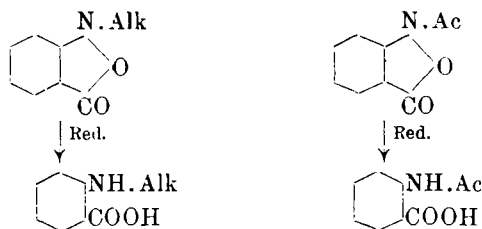
Vergl. diese Berichte **42**, 1664 [1909].

<sup>2)</sup> s. diese Berichte **36**, 3648 [1903].

auf anderem Wege erhaltenen identisch sind. O-Ester darzustellen gelang nicht; sowohl Silber- wie Bleisalz zersetzten sich vor der Esterifizierung, ersteres unter Selbstreduktion.

In gleichem Sinn wie die Alkylierung verläuft die Acylierung; sie führt zu Acylestern,  $C_7H_5O_2:N\text{Ac}$ , welche bei der Reduktion in die bekannten Acyl-anthranilsäuren,  $C_6H_4\left\langle \begin{array}{l} \text{NH}\cdot\text{Ac} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ , übergehen. Da die Acylderivate des Anhydrids  $C_7H_5O_2N$  gut krystallisierende Stoffe sind, so konnte sowohl beim Acetyl- wie beim Benzoylderivat ihre einheitliche Natur festgestellt werden.

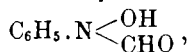
Aus diesen Versuchen darf man schließen, daß den Alkyl- und Acylabkömmlingen des Hydroxylaminobenzoesäureanhydrids die Formeln



zukommen — welches Resultat, soweit es das acylierte Anhydrid betrifft, durch folgende, einem ganz anderen Gebiet entnommene, eigentümliche Tatsache bestätigt wird:

Ciamician und Silber<sup>1)</sup> erhielten bei Belichtung einer paraldehydischen Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd neben der als Hauptprodukt entstehenden *o*-Nitrosobenzoesäure geringe Mengen einer Substanz<sup>2)</sup>, welche sie später auch ohne Mitwirkung des Lichts durch Erhitzen von Nitrosobenzoesäure mit Paraldehyd darstellten; sie erteilten diesem Nebenprodukt auf Grund von Analysen die Formel  $C_9H_7NO_3$ , die nämlich also, welche dem aus Hydroxylaminobenzoesäureanhydrid und Acetylchlorid dargestellten Körper eigen ist. Wir wiederholten den Versuch der italienischen Forscher und überzeugten uns von der Identität ihres und unseres Präparats.

Nun hat der eine von uns vor längerer Zeit festgestellt<sup>3)</sup>, daß sich Nitrosobenzol mit Formaldehyd zu Formylphenylhydroxylamin,



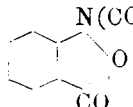
vereinigt, dessen Strukturformel durch seine Entstehungsweise und

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 2045 [1901].      <sup>2)</sup> *ibid.* **35**, 1081 [1902]

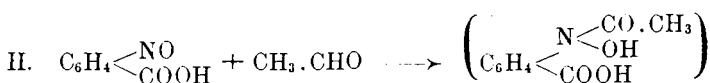
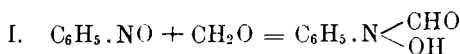
<sup>3)</sup> Diese Berichte **35**, 717, 734 und 1885 [1902]; s. a. **34**, 229 [1901].

Wahrscheinliche Bildung von *N*-Acetylphenylhydroxylamin  $C_6H_5 \cdot N \left\langle \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{array} \right.$  aus Nitrosobenzol, diese Berichte **35**, 1608 [1902]; s. a. *ibid.* S. 1883.

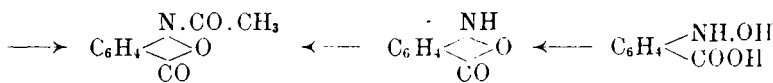
vor allem durch seine Eigenschaften (sie entsprechen durchaus denjenigen des Acetyl- und Benzoyl-phenylhydroxylamins,  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \langle OH \\ \backslash Ac \end{smallmatrix}$ ) gewährleistet wird. Da der in Rede stehende Körper  $C_9H_7NO_3$  auf vollkommen gleichartige Weise aus Nitrosobenzoesäure und (Par)aldehyd entsteht (nur daß hier infolge der anwesenden Carboxylgruppe zugleich Anhydrisierung und damit Ringschluß erfolgt), so unterliegt es keinem Zweifel<sup>1)</sup>, daß er das Anhydrid des *o*-carboxylierten Acetyl-

phenylhydroxylamins ist, also die Formel  besitzt.

Die beiden Arten seiner Bildungsweise erhellen aus folgenden Symbolen, welche die Entstehungsart des Formylphenylhydroxylamins veranschaulichen:



Ciamician und Silber



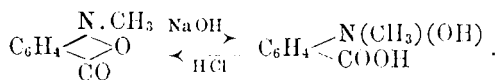
$C_9H_7NO_3$

Bamberger und Pyman.

Methyl- und Äthylester des Hydroxylaminobenzoesäureanhydrids sind mit Dampf flüchtige Öle, welche sich nicht in Säuren, wohl aber in Ätzalkalien — in der Kälte nur langsam, beim Kochen in wenigen Augenblicken — klar auflösen. Dieser Lösungsvorgang beruht auf einer Hydratation der Ester, denn beim Ansäuern (z. B. des Methyl-esters,  $C_7H_4O_2:NCH_3$ ) fällt eine schön krystallisierende, in Alkalien. Carbonaten und Ammoniak momentan lösliche und Fehlings Reagens (im Gegensatz zum Ester augenblicklich schon in der Kälte) reduzierende Säure von der Formel  $C_9H_{11}NO_3$  aus, welche sich zwar rückstandslos in Mineralsäuren löst, aber schon nach kurzer Einwirkung der letzteren unter Abgabe einer Molekel Wasser wieder in

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. **33**, I, 17 [1903]. Ciamician und Silber sagen, \*sie können über die Natur des Körpers  $C_9H_7NO_3$  nichts Bestimmtes aussagen . . . , aber es sei nicht unwahrscheinlich, daß ihre Substanz eine analoge Struktur habe, wie mein  $C_6H_5-N \begin{smallmatrix} \langle OH \\ \backslash CHO \end{smallmatrix}$  . . . .“ Bamberger.

den Methylester übergeht, aus dem sie entstand. Alle diese Erscheinungen zeigen, daß die Einwirkung der Alkalien auf den Methylester des *o*-Hydroxylaminobenzoesäureanhydrids in einer hydrolytischen Sprengung des fünfgliedrigen Ringsystems besteht:

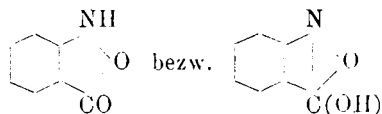


Dementsprecherd verhält sich die als *N*-Methyl-*o*-hydroxylaminobenzoesäure zu bezeichnende Substanz  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$  wie eine Carbonsäure und zugleich wie ein  $\beta$ -Arylhydroxylamin; Näheres darüber im experimentellen Teil. Kaliumpermanganat oxydiert sie schon in der Kälte in kürzester Zeit unter Abspaltung der Methylgruppe zu *o*-Nitrobenzoesäure.

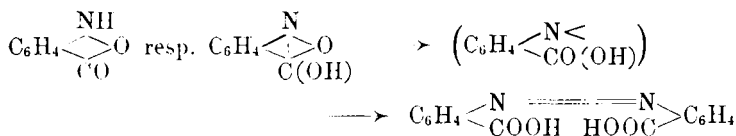
Aus dem Äthylester des Hydroxylaminobenzoesäureanhydrids entsteht unter entsprechenden Umständen und Reaktionserscheinungen die *N*-Äthyl-*o*-hydroxylaminobenzoesäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ . Auch sie wird durch geeignete Oxydation schon bei Zimmertemperatur in *o*-Nitrosobenzoesäure übergeführt.

Welches Symbol kommt nun dem Stammkörper der eben besprochenen Ester, dem Hydroxylaminobenzoesäureanhydrid selbst zu?

Die Antwort auf diese Frage dürfte bereits in den vorangehenden Erörterungen enthalten sein; denn da nur  $A_2$  und  $A_3$  bzw.  $A$  und  $A_1$  — nicht aber  $A_2$  und  $A$  (oder  $A_1$ ), auch nicht  $A_3$  und  $A$  (oder  $A_1$ ) — nach unserer Ansicht im Verhältnis der Tautomerie stehen (s. S. 2300), da ferner die alkyl- und acylhaltigen Substitutionsprodukte sicher von der Stammform  $A_3$  abzuleiten sind, so bleibt für das Anhydrid selbst nur eine der Formeln



übrig, welche den tatsächlichen Beobachtungen einen befriedigenden Ausdruck geben. Daß das Anhydrid durch kochendes Wasser oder trocknes Erhitzen in *o,o'*-Azobenzoesäure übergeführt werden kann<sup>1)</sup>:



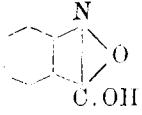
<sup>1)</sup> s. experimenteller Teil.

erscheint uns für die Beurteilung seiner Konstitution ohne wesentliche Bedeutung.

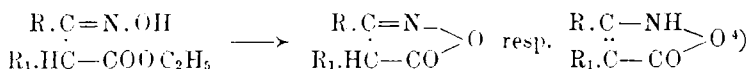
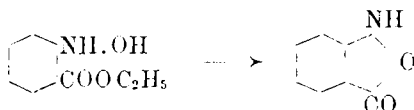
Wir bezeichnen das *o*-Hydroxylaminobenzoessäureanhydrid auf Grund obiger Schlußfolgerungen — indem wir der von Claisen<sup>1)</sup> für die Isoxazolone eingeführten Nomenklatur folgen — als *Benzisoxazolone*, seine oben besprochenen Abkömmlinge als alkylierte und acylierte Benzisoxazolone.

Das Benzisoxazolone ist der erste und zugleich einfachste Vertreter polycyclischer Isoxazolone.

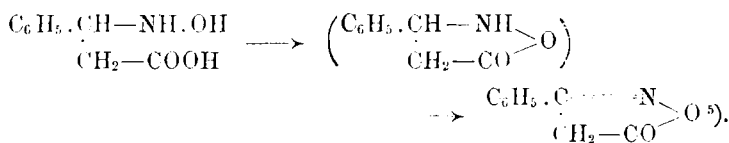
Unerwartet ist die Beständigkeit des Anhydrids gegen Alkalien, da doch seine *N*-Alkylester durch letztere leicht zu *N*-alkylierten *o*-Hydroxylaminobenzoessäuren aufgespalten werden. Diese Erscheinung deutet darauf hin, daß die Alkalisalze des Benzisoxalons von der

tautomeren Form  abzuleiten sind. Sie ist als *Iz-Oxy-anthranil* zu bezeichnen<sup>2)</sup>.

Als wichtigste Stütze unserer Auffassung erscheint uns die Ähnlichkeit des Benzisoxazolons mit den von Claisen<sup>3)</sup> entdeckten und von ihm, sowie Hantzsch und anderen gründlich durchforschten (monocyclischen) Isoxazolonen; sie zeigt sich in der Bildungsweise und im Verhalten:



oder



<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 140 [1891].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 1674 [1909]. Trotz möglicher oder wahrscheinlicher Tautomerie benutzen wir für das Anhydrid selbst den Namen *Benzisoxazolone*, um eine bestimmte Bezeichnung zu geben.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **20**, 140 [1887]; **30**, 1480 [1897].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **20**, 140 [1887].

<sup>5)</sup> Posner, diese Berichte **39**, 3515 [1904].



Auch die Isoxazolone sind ausgesprochene Säuren und wie das Benzisoxazolone zu selbständiger Salzbildung<sup>1)</sup> befähigt; auch sie liefern *N*-Alkylester, selbst wenn sie als Silbersalze mit Jodalkylen umgesetzt werden<sup>2)</sup> und nehmen auf Zusatz von Eisenchlorid eine tintenartige oder grüne (rote, rotbraune) Färbung an<sup>3)</sup>, während die Lösungen des Benzisoxazolons unter gleichen Bedingungen intensiv blau werden; diese Färbung beruht, da sie auch durch Chlorkalk hervorgerufen wird, beim Benzisoxazolone höchst wahrscheinlich auf einer Oxydation; ähnlich ist es nach Uhlenhut<sup>4)</sup> bei Isoxazolonen.

Den deutlich ausgesprochenen Säurecharakter teilt das Benzisoxazolone, wie schon angedeutet, mit den einkernigen Isoxazolonen, die sich ebenfalls nicht nur in Ätzalkalien, Carbonaten und Ammoniak, sondern in einzelnen Fällen<sup>5)</sup> sogar in Natriumacetat auflösen. Ein

derartiges Verhalten findet in der Isoxazoloneformel  $\text{OC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{I} \quad \text{N} \\ \text{R} \cdot \text{HC} \quad \text{---} \quad \text{C} \cdot \text{R}_1 \end{array}$  keinen

Ausdruck und verlangt die Heranziehung der tautomeren<sup>6)</sup> Neben-

formen  $\text{OC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{II} \quad \text{NH} \\ \text{R} \cdot \text{C} \quad \text{---} \quad \text{C} \cdot \text{R}_1 \end{array}$  oder  $(\text{HO})\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{III} \quad \text{N} \\ \text{R} \cdot \text{C} \quad \text{---} \quad \text{C} \cdot \text{R}_1 \end{array}$ , wie denn auch Claisen

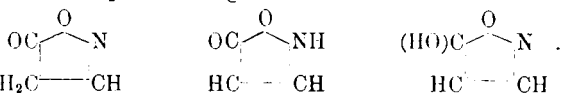
<sup>1)</sup> Claisen, diese Berichte **30**, 1480 [1897], und Uhlenhut, Ann. d. Chem. **296**, 36; Schiff und Viviani, diese Berichte **30**, 1160 [1897].

<sup>2)</sup> Claisen, sowie Uhlenhut, l. c.

<sup>3)</sup> Claisen, diese Berichte **20**, 140 [1887]; Volhard, Ann. d. Chem. **296**, 4; Claisen, diese Berichte **30**, 1480 [1897]; Uhlenhut, Ann. d. Chem. **296**, 36.

<sup>4)</sup> Claisen, l. c.

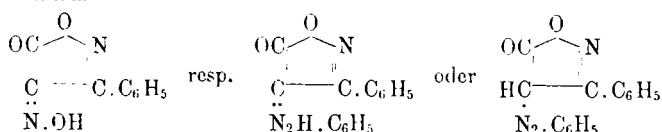
<sup>5)</sup> Über Tautomerie bei Isoxazolonen: Claisen, l. c.; Rabe (diese Berichte **30**, 1614 [1897]) nimmt sogar eine dreifache an:



Vergl. auch Posner (diese Berichte **39**, 3521 [1906]), der aus  $\gamma$ -Phenyl-

isoxazolone  $\text{OC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{I} \quad \text{N} \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{---} \quad \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  durch Acetylierung  $\text{OC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{I} \quad \text{N} \cdot \text{COCH}_3 \\ \text{HC} \quad \text{---} \quad \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  und

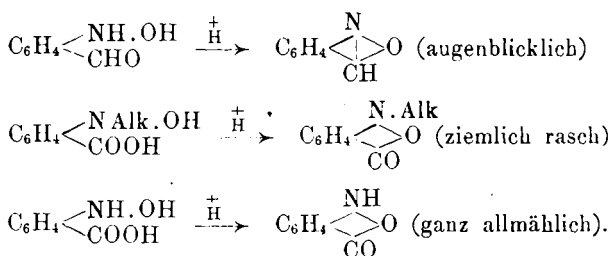
Claisen, der aus demselben Phenylisoxazolone mit salpetriger Säure bzw. Diazoniumsalz



erhielt.

und ebenso Uhlenhut die Alkylester der von ihnen untersuchten Isoxazolone vom Imidsymbol II ableiten<sup>1)</sup>.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, wie viel leichter die Anhydrierung des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds zu Benzisoxazol (Anthranil)<sup>2)</sup>, als diejenige der *o*-Hydroxylaminocarbonsäuren zu Benzisoxazolonen erfolgt:



#### Experimenteller Teil.

##### *o*-Hydroxylamino-benzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH.OH} \\ \text{COOH} \end{array} \right\rangle$ <sup>3)</sup>.

Die Darstellung der Säure aus Nitrobenzoesäure ist erheblich schwieriger als die der meisten  $\beta$ -Arylhydroxylamine und erfordert genaue Einhaltung bestimmter Bedingungen.

167 g *o*-Nitrobenzoesäure werden in 1 l Wasser gelöst, mit etwa 157 g Bariumhydroxyd genau neutralisiert und auf 1.5 l verdünnt; oder man löst 261.5 g nitrobenzoesaures Barium in 1.5 l Wasser. In beiden Fällen kühlt man die Flüssigkeit auf 10° ab, löst darin 75 g Salmiak und setzt dann im Lauf einer halben Stunde unter gutem Schütteln allmählich 150 g Zinkstaub hinzu. Durch äußere Kühlung wird dafür gesorgt, daß die Temperatur 20° nie übersteigt, und daß die Suspension grauweiß bleibt, wie bei der Darstellung des  $\beta$ -Phenylhydroxylamins. Luftzutritt oder höhere Temperatur hat gelbrote Färbung und eine quantitativ und qualitativ unbefriedigende Ausbeute zur Folge. Nach Zugabe allen Zinks schüttelt man, so lange die Temperatur steigt, noch weiter (etwa 1/2 Stunde), saugt schnell ab und spült mit Wasser von 30° nach, bis das mit Soda versetzte und filtrierte Waschwasser Fehlings Reagens nicht mehr reduziert. Filtrat samt Waschwasser werden sofort in 150 ccm durch Eisstückchen gekühlte, 25-prozentige Salzsäure gegossen; die entstehende Fällung, die

<sup>1)</sup> vergl. Fußnote 2, S. 2305.

<sup>2)</sup> Bamberger und Elger, diese Berichte **36**, 3653 [1903].

<sup>3)</sup> Vergl. D. R.-P. Nr. 89978 (K. 13399), Klasse 12; Kalle & Co., Biebrich; Friedländer, Teerfarben, Bd. IV, 48.

weiß sein soll, wird unter Lichtschutz abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet (etwa 90 g). Die Mutterlauge ergibt beim Ausäthern ungefähr weitere 15 g. Gesamtausbeute 65—70 % der Theorie.

Das frisch gefällte Rohprodukt ist nahezu weiß und fast rein, wird aber beim Absaugen gelblich und später rotgelb; wenn man indes sehr schnell arbeitet und die Fällung möglichst vor Licht schützt, so gelingt es, eine fast farblose Säure zu erhalten. Man erhält sie in weißen Nadeln, wenn man einen Teil in 3 Teilen vorher mäßig erwärmtem (nicht kochendem) Alkohol löst, 3 Teile warmes Chloroform hinzugibt und nun an einem dunklen Ort erkalten läßt. Von *o*,*o*-Azoxybenzoesäure ist sie durch Umlösen aus Äther leicht zu reinigen; *o*-Nitrobenzoesäure löst sich leichter in der erwähnten Mischung von Chloroform und Alkohol.

Aus Äther kristallisiert *o*-Hydroxylaminobenzoesäure in weißen, glasglänzenden Nadeln. Sie schmilzt<sup>1)</sup> bei 142.5° (Vorbad 139°)<sup>2)</sup> unter plötzlichem Aufsieden und wird sofort wieder fest; bei weiterem Erhitzen schwärzt sie sich. Versucht man, den Schmelzpunkt zu bestimmen, indem man langsam von 30° an erhitzt, so wird die Säure allmählich weich und dunkel, ohne irgend eine scharfe Verflüssigungserrscheinung zu zeigen; bei etwa 200° ist sie ganz zersetzt.

0.1510 g Subst.: 0.3054 g CO<sub>2</sub>, 0.0591 g H<sub>2</sub>O. — 0.1600 g Subst.: 0.3206 g CO<sub>2</sub>, 0.0652 g H<sub>2</sub>O. — 0.1133 g Subst.: 9.2 ccm N (15.5°, 728 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 54.90. H 4.57, N 9.15.

Gef. » 55.15, 54.64, » 4.35, 4.52, » 9.06.

Löslichkeit. Wasser: kalt schwer, heiß leicht. Alkohol: kalt leicht, heiß sehr leicht. Aceton: kalt leicht, heiß äußerst leicht. Äther: ziemlich leicht. Chloroform, Benzol, Ligroin und Petroläther: schwer.

*o*-Hydroxylaminobenzoesäure löst sich in Natronlauge mit hellgelber Farbe klar auf und fällt bei genügendem Luftabschluß auf Zusatz von Säure — ein wenig verunreinigt — wieder aus; ihre Lösung in Ammoniak oder Soda verhält sich ähnlich. Bei Gegenwart von Luft oxydiert sich die alkalische Lösung schnell unter Rotfärbung; beim Schütteln mit Luft wird sie tiefrot, allmählich aber hellt sie sich wieder zu lichtigem Braunrot auf. *o*-Hydroxylaminobenzoesäure hat auch schwach basische Eigenschaften; 10-prozentige Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Die Schmelzpunkte analysenreiner Substanzen beziehen sich stets auf abgekürzte (Zinckesche) Thermometer.

<sup>2)</sup> Der Schmelzpunkt hängt sehr vom Erhitzungsstempo ab und kann auch niedriger gefunden werden. Kalle gibt ihn im Patent zu 119° an; so haben wir ihn nie gefunden.

löst sie reichlicher als Wasser und 33-prozentige sogar ziemlich leicht; beim Stehen mit wäßriger oder alkoholischer Schwefelsäure oder beim Kochen mit verdünnter geht sie in Benzisoxazolone über. Kochende, mäßig verdünnte Salzsäure scheidet sehr rasch (zum Schluß schwarzblau gefärbte) nicht untersuchte Flocken ab (Schmp. 218°, ungereinigt).

Das Chlorhydrat der *o*-Hydroxylaminobenzoessäure läßt sich in weißen Krystallen erhalten, wenn man die in ganz wenig Eiswasser suspendierte Säure mit dem Glasstab gründlich verreibt und etwas rauchende, gekühlte Salzsäure hinzugibt; noch bevor völlige Lösung eingetreten ist, verwandelt sich die Flüssigkeit in einen Krystallbrei des Chlorhydrats; auf Zusatz von wenig Eiswasser tritt klare Lösung ein.

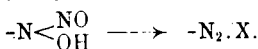
Heißer Eisessig löst die Säure leicht auf; beim Abkühlen krystallisiert *o,o'*-Azoxybenzoessäure aus (Schmp. 253°; Phenylhydrazinsalz vom Schmp. 160°).

Die wäßrige Lösung der Hydroxylaminosäure reduziert Fehling'sche Lösung fast momentan schon in der Kälte.

#### *o*-Hydroxylamino-benzoessäure und salpetrige Säure<sup>1)</sup>.

Zwei Federmesserspitzen *o*-Hydroxylaminobenzoessäure werden in 10 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 1 ccm Wasser gelöst und bei -10° mit einem Unterseuß einer einprozentigen Natriumnitritlösung (8-10 Tropfen) unter lebhaftem Schütteln allmählich versetzt; die Lösung bleibt klar, färbt sich aber gelb; salpetrige Säure ist in keinem Stadium des Versuchs bemerkbar.

Die Flüssigkeit »kuppelt« nicht mit  $\alpha$ -Naphtholat, enthält also kein Diazoniumsalz; eine Probe, mit einem Tropfen Nitrit versetzt, »kuppelt« indes sofort. Offenbar handelt es sich um eine Reduktion<sup>2)</sup> im Sinne der Zeichen



Daß Nitroso-phenylhydroxylamin-*o*-carbonsäure,  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array}$ ,

entstanden ist, unterliegt wohl keinem Zweifel, denn man erhält beim Schütteln mit Äther und Eisenchlorid ein braunes Ätherextrakt<sup>2)</sup>. Da die wäßrige Schicht stark braunrot gefärbt ist, scheint das Eisensalz der Nitrosoverbindung in Wasser löslich zu sein. Man extrahiert daher mehrere Male, hebt das Ätherextrakt, das jedenfalls noch Hydroxylaminobenzoessäure enthält, ab, wäscht es mit etwas Eiswasser nach und schüttelt mit 8-10 Tropfen doppeltnormaler kalter Natronlauge durch; die ätherische Schicht entfärbt sich, die wäßrige, alkalische wird braungelb und scheidet Ferrihydroxyd ab. Man trennt im Scheidetrichter, filtriert die wäßrige Lösung vom Eisenniederschlag und säuert an. Die so erhaltene Lösung zeigt Konowalows Äther-Eisen-Reaktion,

<sup>1)</sup> Der Versuch wurde mit Hrn. Jarl Lublin ausgeführt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 1681, 1708 [1909] usw. und die dortigen Zitate.

enthält demnach wohl die *o*-Nitrosophenylhydroxylamin-carbonsäure; sie »kuppelt« indes auch nach minutenlangem Stehen nicht, erlangt diese Fähigkeit aber sofort nach Zusatz von Nitrit. Ohne letzteres stellt sich die »Kuppelungs«fähigkeit erst nach längerem (z. B. 48-stündigem) Stehen ein — aber auch unter diesen Umständen in verhältnismäßig schwachem Maße. Die *o*-Carbonsäure des Nitrosophenylhydroxylamins scheint demnach gegen Mineralsäuren ziemlich beständig zu sein.

Wir betonen nochmals<sup>1)</sup> den provisorischen Charakter dieser Versuche.

*o*-Hydroxylamino-benzoesäure und *o*-Nitroso-benzoesäure.

*o, o'*-Azoxy-benzoesäure.

Zur Lösung von 1 g *o*-Nitrosobenzoesäure in 40 g Alkohol wird eine solche von 1 g *o*-Hydroxylaminobenzoesäure in 5 g Alkohol gegeben. Die grüne Farbe der ersteren schlägt in gelb um, indem gleichzeitig das Reduktionsvermögen der Hydroxylaminosäure verschwindet. Nach dem Abdestillieren von 30 g Alkohol krystallisieren fast farblose Prismen, die, aus Alkohol umgelöst, konstant bei 253° schmelzen. Sie zeigten die bekannten Eigenschaften<sup>2)</sup> der *o, o'*-Azoxybenzoesäure. Ausbeute 1.7 g, d. i. 90.9 % der Theorie.

*o*-Hydroxylamino-benzoesäure und Eisenchlorid.

*o*-Nitroso-benzoesäure<sup>3)</sup>.

20 g der Säure, in 60 g Alkohol gelöst, werden auf einmal in eine mit 300 g Eis versetzte Lösung von 70 g käuflichem Eisenchlorid in 500 g Wasser eingegossen. Die Flüssigkeit färbt sich tiefgrün und beginnt innerhalb weniger Minuten *o*-Nitrosobenzoesäure abzusetzen. Die allmählich sich ausscheidenden Krystalle wurden fraktionsweise gesammelt und umkrystallisiert. Ausbeute: 12.6 g reine Säure, das ist 63.8 % der Theorie. Die Mutterlauge wurde nicht untersucht.

*o*-Hydroxylamino-benzoesäure und siedendes Wasser.

40 ccm Wasser und 2 g der Säure werden  $\frac{3}{4}$  Stunden am Rückflußkühler im Kohlendioxyd-Strom gekocht. Nach etwa 5 Minuten fängt die vorher hellgelbe Lösung an, sich zu trüben, und bei weiterem Erhitzen scheiden sich, indem die Flüssigkeit zugleich dunkel wird, allmählich gelbe Krystalle von unbekannter Natur ab (0.15 g). Durch

<sup>1)</sup> Vergl. die Einleitung.

<sup>2)</sup> Ciamician und Silber, diese Berichte **35**, 2000 [1902]; s. a. Pymans Dissertation, Zürich 1904, S. 21.

<sup>3)</sup> E. Fischer, diese Berichte **34**, 2042 [1901]; Ciamician und Silber, ibid. **35**, 1081 [1902].

stufenweises Abkühlen des Filtrats und ferner durch oftmaliges, ebenfalls fraktioniertes Ausäthern der Mutterlauge erhält man eine große Reihe von Krystallanschüssen, welche sich durch heiße, doppelnormale Schwefelsäure — durch diese werden Azoxy- und Aminoxybenzoesäure getrennt — und durch Behandlung mit Äther, Krystallisation aus kochendem Eisessig usw. schließlich in 0.57 g fast reine *o,o'*-Azoxybenzoesäure, 0.41 g *6-Amino-3-ox-y-benzoesäure* nebst etwas verunreinigtem Ausgangsmaterial zerlegen lassen<sup>1)</sup>; letzteres wurde in Form von Benzisoxazolon (0.1 g) isoliert. Die Aminoxybenzoesäure schmolz genau wie ein nach Gattermann<sup>2)</sup> hergestelltes Kontrollpräparat und wie eine Mischung beider, nämlich bei 248° (Vorbad 218°). Wir machen darauf aufmerksam, daß der Schmelzpunkt sehr stark von äußeren Umständen, z. B. der Art des Erhitzens abhängt, und daß beispielsweise die nämliche Probe einmal bei 246° (Vorbad 225°), das andere Mal bei 252° (Vorbad 96°) schmolz. Gattermann<sup>2)</sup> gibt 230°, Limpricht<sup>3)</sup> 235° an. Unsere Aminosäure zeigte auch in den übrigen Eigenschaften<sup>4)</sup> keinerlei Abweichung von einem nach Gattermann dargestellten Vergleichspräparat, daher wir von der Analyse Abstand nehmen konnten. Die Azoxybenzoesäure schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 254°, ebenso ein Typ und die Mischung. Sie gab das charakteristische Phenylhydrazinsalz<sup>5)</sup> und färbte sich mit Benzol und konzentrierter Schwefelsäure carmoisinrot.

Nebenher entstanden noch andere Stoffe, deren Menge zur Untersuchung nicht ausreichte.

*o-Hydroxyglamino-benzoesäure und alkalisches Kali*<sup>6)</sup>.

5 g Säure werden in 120 ccm 10-prozentigem absolut-alkoholischem Kali in einer Wasserstoff-Atmosphäre gelöst und 12 Tage in einem mit paraffiniertem Kork verschlossenem Gefäß stehen gelassen. Alsdann ist die Wirkung auf Fehlings Reagens verschwunden. Die von einem unwägbaren Rückstand filtrierte Flüssigkeit wird mit 100 ccm ziemlich konzentrierter Salzsäure versetzt, das abgeschiedene Chlorkalium entfernt und das Filtrat mit 500 ccm Wasser verdünnt. Die entstehende Fällung (2.4 g) ist fast reine *o,o'*-Azoxybenzoesäure. Die Mutterlauge wird fraktioniert ausgeäthert und die aus den einzelnen Extrakten erhaltenen Krystallanschüsse durch zweckmäßige Behandlung mit verdünnter Salzsäure und wiederholtes Umlösen aus Eisessig:

1) Ausführliches in der Dissertation von Pyman, S. 22—26.

2) Diese Berichte **27**, 1933 [1894].    3) Ann. d. Chem. **263**, 234 [1891].

4) s. Pymans Dissertation, S. 31.    5) Diese Berichte **36**, 375, [1903].

6) Näheres in Pymans Diss., S. 26—29.

und aus Wasser zerlegt in: Azoxybenzoesäure (0.4 g, ziemlich rein), *o*-Nitrobenzoesäure (1.1 g, auch ziemlich rein) und 0.3 g schwach gefärbte Krystalle, welche zwar bei 95°, also niedriger als *Anthranilsäure* schmolzen, aber doch durch die Gesamtheit ihrer Reaktionen wahrscheinlich machten, daß sie zur Hauptsache aus dieser anscheinend stark unreinigten Säure bestanden. (Löslichkeit in Salzsäure und Wiederfällbarkeit durch Natriumacetat, Diazotierbarkeit, sehr schwer lösliches, blaugrünes, krystallinisches Kupfersalz.)

Die *o*-Nitrobenzoesäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser konstant bei 147°, übereinstimmend mit einem Sammlungspräparat und einer Mischung beider, und ließ sich überdies an ihrem süßen Geschmack und anderen Eigenschaften leicht erkennen.

Die Azoxybenzoesäure wurde aus Eisessig umkrystallisiert und in der schon angegebenen Weise identifiziert.

*o*-Hydroxylamino-benzoesäure und verdünnte Schwefelsäure.

5 g Hydroxylaminobenzoesäure werden in 50 ccm doppeltnormaler kochender Schwefelsäure auf einmal eingetragen und das Sieden 40 Sekunden lang fortgesetzt, wobei die zunächst gelbe Farbe schließlich in rot übergeht. Bei längerem Erhitzen findet Trübung statt, wie bei der Einwirkung siedenden Wassers auf Benzisoxazolon<sup>1)</sup>. Das Gefäß wird sogleich in Eiswasser gestellt und der sich alsbald ausscheidende Brei verfilzter, schwach strohgelber Nadeln<sup>2)</sup> filtriert und mit kaltem Wasser gründlich nachgewaschen. Der Rückstand (3.1 g vom Schmp. 112°) ist, abgesehen von der schwach gelblichen Färbung, reines *Benzisoxazolon*. Das Filtrat wird erschöpfend ausgeäthert (I), alsdann nahezu neutralisiert, mit konzentrierter Kaliumacetatlösung versetzt und nochmals mit Äther ausgezogen (II).

I hinterläßt 1 g gelbe Krystalle vom Schmp. 105—125°, aus denen durch nochmalige kurze Behandlung mit siedender, verdünnter Schwefelsäure weitere 0.3 g fast reines *Benzisoxazolon* nebst 0.3 g unreiner Azoxybenzoesäure (nach dem Umkrystallisieren konstanter Schmp. 254°, ebenso Typ und Mischung) erhalten werden. Gesamtausbeute an *Benzisoxazolon* 3.4 g = 77% der Theorie.

Der Rückstand von II (0.25 g) bestand aus gelben Krystallen vom Schmp. 227°, welche nach zweimaliger Krystallisation aus kochendem, mit etwas Natriumbisulfit versetztem Wasser farblos waren, konstant bei 248° schmolzen und mit Bestimmtheit als *6*-Amino-3-*oxybenzoesäure* identifiziert werden konnten.

<sup>1)</sup> s. später.

<sup>2)</sup> Näheres in Pymans Diss., S. 30—32.

Benzisoxazolone kann auch bei gewöhnlicher Temperatur aus der Hydroxylaminobenzoessäure erhalten werden: 40 g der letzteren werden in 400 ccm Wasser suspendiert und mit 100 g 50-prozentiger Schwefelsäure versetzt; das Gemisch wird etwa 40 Stunden sich selbst überlassen. In dieser Zeit wandeln sich die fein pulverisierten Krystalle in lange, breite, strohgelbe Nadeln um, und die Lösung verliert ihr Reduktionsvermögen gegen Fehlings Reagens. Die abgesaugten und etwas mit Wasser gewaschenen Krystalle wogen 28 g und schmolzen bei 102—112°. Beim Umlösen aus Äther blieben etwa 2.8 g *Acetybenzoessäure* zurück; aus dem Äther krystallisierten 23 g reines, bei 112° schmelzendes Benzisoxazolone. Das ursprüngliche Filtrat wurde im Vakuum bei 30° auf ein Drittel eingeeengt und ergab weitere 2 g des letztgenannten Körpers. Gesamtausbeute 70% der Theorie.

Die zum Schluß erhaltene Mutterlauge kam nicht zur Verarbeitung.

***o*-Hydroxylamino-benzoessäure-äthylester,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH.OH} \\ \text{COO}C_2H_5 \end{matrix}$ .**

5 g *o*-Nitrobenzoessäureäthylester werden in 100 ccm Äther und 5 g Chlorammonium in 150 ccm Wasser aufgenommen und die vereinigten Lösungen in dicht verkorkter Flasche mit 10 g Zinkstaub 2 Stunden bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt; alsdann unterbricht man die Operation, obwohl das Metall nach dieser Zeit noch nicht völlig verbraucht ist, filtriert und schüttelt den zurückbleibenden Schlamm im Reduktionsgefäß noch zweimal mit je 50 ccm Äther aus. Das Filtrat wird im Scheidetrichter getrennt, die wäßrige Schicht erschöpfend ausgeäthert und sämtliche ätherischen Extrakte vereinigt zur Trockne gebracht.

Die als Rückstand hinterbleibenden 4.4 g gelber Krystalle werden auf Ton entölt, schmelzen dann bei 74—76° und wiegen 3.2 g. Durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther erhält man 2.7 g weiße, seidglänzende Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 78.5° (Vorbad 72°), aus der chloroformisch-ätherischen Mutterlauge weitere 0.3 g vom gleichen Reinheitsgrad. Gesamtausbeute an reinem Hydroxylaminoester 3 g = 64% der Theorie.

Zur Untersuchung der vom Ton aufgesaugten öligen Nebenprodukte<sup>1)</sup> wurden 21 Portionen *o*-Nitrobenzoessäureäthylester von je 5 g, also 105 g, reduziert, wobei 60 g reiner *o*-Hydroxylamino-benzoessäureäthylester erhalten wurden; im Ton befanden sich 30 g schweres, rotbraunes, mit Äther leicht ausziehbares Öl. Seine ätherische Lösung wurde, um gelösten Hydroxylaminobenzoessäure-

<sup>1)</sup> Näheres in Pymans Diss., S. 36—39.



ester als Benzisoxazol zu entfernen, einige Male mit Natronlauge ausgezogen. Die Lauge ergab beim Ansäuern 2.2 g Benzisoxazol in fast reinem Zustand nebst etwa 1 g Harz. Die ätherische Lösung wurde zunächst mit verdünnter Salzsäure von basischen Anteilen befreit; beim Alkalisieren setzten sich 10.5 g rotbraunes Öl ab, von welchem 8.8 g bei 259—262° (unkorr. bei Atmosphärendruck) siedeten und sich im wesentlichen als *Anthranilsäureäthylester* erwiesen. (Verseifungsprodukt: Anthranilsäure, Schmp. 144—145°, der beim Mischen mit einer Kontrollprobe keine Depression erleidet; weitere bekannte Reaktionen.)

Das schließlich hinterbleibende, nur Neutralstoffe enthaltende Ätherextrakt lieferte beim Verdunsten 14.5 g dunkelrotbraunes, dickes Öl, das bei 13 mm Druck fraktioniert wurde:

Vorlauf: 0.7 g. 150—156°: 9 g. 156—158°: 0.8 g.

Die Mittelfraktion erstarrte vollständig (Schmp. 28—30°) und stellte reinen *o-Nitrobenzoesäureäthylester* dar; Vorlauf und Fraktion 156—158° enthielten weitere Partien desselben Körpers.

Der Destillationsrückstand gab an Äther 0.45 g *o, o'-Azoxybenzoesäureäthylester*<sup>1)</sup> vom Schmp. 80—81° ab (Verseifungsprodukt: *o, o'-Azoxybenzoesäure*, Schmp. 255°, ebenso Schmelzpunkt des Typs und der Mischung; Phenylhydrazinsalz vom Schmp. 160°).

Resultat der Reduktion von 105 g *o-Nitrobenzoesäureäthylester*:

- 60.0 g *o-Hydroxylaminobenzoesäureäthylester*,
- 2.2 g Benzisoxazol (entspr. 3 g Hydroxylaminoester),
- 8.8 g Anthranilsäureäthylester,
- 0.4 g *o, o'-Azoxybenzoesäureäthylester*,
- 9 g unveränderter Nitrobenzoesäureester.

Die Zahlen beziehen sich auf reine Reduktionsprodukte.

Roher *o-Hydroxylaminobenzoesäureäthylester* wird zweckmäßig durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Petroläther gereinigt, wobei prachttvolle, stark seidenglänzende, lange Nadeln erhalten werden, die sich schnell am Licht gelb färben; auch Lösen in Aceton und Zusatz von Wasser oder Krystallisation aus Benzol führt zum Ziel. Der Schmelzpunkt des dreimal aus Benzol umgelösten Esters ist unscharf: Beginn des Erweichens etwa 75.5°; Schmp. 78.5° (Vorbad 72°).

0.1522 g Sbst.: 0.3341 g CO<sub>2</sub>, 0.0841 g H<sub>2</sub>O. — 0.1477 g Sbst.: 0.3230 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O. — 0.1111 g Sbst.: 8 ccm N (23.5°, 725 mm).

<sup>1)</sup> Meyer und Dahlem, Ann. d. Chem. **326**, 345 [1903]; Ciamician und Silber, R. A. L. [5] **11**, I 283. Wir fanden denselben Schmelzpunkt wie letztere.

$C_9H_{11}O_3N$ . Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.73.  
Gef. » 59.75, 59.64, » 6.14, 6.05, » 7.89.

Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung:  
Benzol 11.65 g. K = 49.

0.0827 g, 0.201° Depress.; M = 173. — 0.1745 g, 0.395° Depress.; M = 186.  
— 0.2483 g, 0.542° Depress.; M = 192.

$C_9H_{11}O_3N$ . Mol.-Gew. Ber. 181. Gef. (Mittel) 184.

Löslichkeit: Wasser: kalt äußerst schwer, kochend schwer; bei längerem Sieden geringe Zersetzung. — Alkohol, Äther, Aceton: schon kalt äußerst leicht. — Chloroform: schon kalt sehr leicht. — Benzol: kalt leicht, heiß äußerst leicht. — Ligroin: kalt schwer, heiß leicht. — Petroläther: schwer.

*o*-Hydroxylaminobenzoesäureäthylester ist in kalter 12—15-proz. Salzsäure leicht löslich und fällt auf Zusatz konzentrierter Natriumacetatlösung wieder aus; er ist in Salzsäure merkbar schwerer löslich als *o*-Hydroxylaminobenzoesäure. Fehlings Reagens wird auch beim Erhitzen nicht reduziert, doch wird die blaue Lösung grün; Cupriacetat dagegen wird beim Erhitzen in Kupferoxydul, Silbernitrat in Silber verwandelt — langsam in der Kälte, sofort beim Erwärmen oder bei Gegenwart von Ammoniak.

Benzaldehyd<sup>1)</sup> und Phenylhydrazin sind ohne erkennbare Wirkung auf die wäßrige Lösung; dagegen erzeugt letztere in einer eiskalten Phenyl diazoniumlösung eine gelbe Trübung und nachfolgende Ausscheidung harziger Krystalle, deren alkoholische Lösung eine grünbraune Färbung mit Eisenchlorid gibt. Ähnlich verhält sich *p*-Nitrophenyl diazoniumsalz; die eigelben, harzigen Krystalle des Arylazo-hydroxylanilincarbonsäureesters färben sich mit Eisenchlorid schmutzig-gelbbraun.

Löst man *o*-Hydroxylaminobenzoesäureester in ganz wenig Alkohol, gibt soviel Wasser hinzu, daß die Lösung noch klar bleibt, dann tropfenweis sehr verdünntes Eisenchlorid, bis es nicht mehr entfärbt wird und läßt nun einige Zeit stehen, so scheiden sich weiße Nadeln von *o*-Nitrosobenzoesäureäthylester<sup>2)</sup> ab (Schmp. 120—121°, grüne Schmelze).

Das Verhalten des *o*-Hydroxylaminobenzoesäureesters gegen salpetrige Säure, das nur sehr flüchtig gemeinsam mit Hrn. Lublin studiert wurde, ist Folgendes: Werden einige Messerspitzen des Esters in wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure gelöst und nachher ca. 1 ccm Wasser zugespritzt, so entsteht eine klare, fast farblose Lösung. Fügt man nun unter Wasserkühlung und Schütteln einige Tropfen verdünnter Natriumnitritlösung

1) Vermutlich, weil die wäßrige Lösung zu verdünnt ist.

2) Ciamician und Silber, diese Berichte **34**, 2044 [1901].

im Unterschuß hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sofort gelb und trübt sich, wird aber beim Schütteln größtenteils wieder klar; eine Probe zeigt die Anwesenheit von Diazoniumsalz an. Wir extrahierten sofort mit Äther und teilten die Ätherschicht in  $A_1$  und  $A_2$ .  $A_1$  ist schwach gelb,  $A_2$  wird auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv rotbraun.

$A_2$  wird mit Wasser gewaschen, bis es mit  $\alpha$ -Naphtholat nicht mehr kuppelt und dann mit einigen Tropfen Lauge und wenig Wasser geschüttelt. Die alkalische Schicht färbt sich nun braungelb, Eisenhydroxyd fällt aus und die ätherische Lösung wird fast farblos. Säuert man nun die Laugenschicht, die aller Wahrscheinlichkeit nach das Natriumsalz des *o*-Carbonsäureesters des Nitroso-

phenylhydroxylamins,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{O Na} \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ , enthält, an und schüttelt sie mit

Äther und ganz wenig Eisenchlorid durch, so nimmt ersterer eine braune Färbung an (Konowalows Reaktion<sup>2)</sup>). Mit alkalischem  $\alpha$ -Naphthol kuppelt die angesäuerte Lösung weder sofort, noch nach einigen Minuten, wohl aber deutlich beim Erwärmen; ebenso in der Kälte nach einiger Zeit. (Reduktion zu  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}_2 \cdot \text{X} \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ ?)

Das Nitrosamin scheint also auffallend beständig gegen verdünnte Salzsäure zu sein; salpetrige Säure führt es indes sehr schnell in ein Diazoniumsalz — vermutlich das der Anthranilsäure — über; daher muß man bei Zusatz des Nitrils, wie oben bemerkt, sehr vorsichtig verfahren.

*o*-Hydroxylamino-benzoesäureäthylester und Chromsäure.

0.75 g Ester werden in eine Lösung von 0.9 g Kaliumbichromat und 15 ccm doppelnormaler Schwefelsäure eingetragen und einige Minuten erwärmt, wobei sich in reichlicher Menge gelblich-weiße Nadeln des *o*-Nitro-benzoesäureäthylesters ausscheiden. Durch einmalige Dampfdestillation erhält man 0.65 g weiße Nadeln, konstant bei 120—121° mit grüner Farbe schmelzend. Ausbeute 87 % der Theorie.

0.1144 g Sbst.: 8.6 ccm N (24.5°, 723 mm).

$C_7H_9NO_2$ . Ber. N 7.82. Gef. N 7.97.

*o*-Hydroxylamino-benzoesäureäthylester und Natronlauge.

20 g Ester werden mit 80 g Wasser zu einem Brei verrieben und unter gutem Rühren 70 ccm doppeltnormale Natronlauge hinzugefügt. Die Krystalle gehen mit tief orangegelber, bald zu strohgelb verblässen-

1) resp.  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}=\text{N} \cdot \text{O Na} \\ \text{O} \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\rangle$ .

2) Vergl. diese Berichte **42**, 1679, 1694 [1909].

der Farbe in Lösung. Die von wenig Staub abfiltrierte Flüssigkeit verwandelt sich auf Zusatz von 75 ccm zweifachnormaler Salzsäure in einen dicken, weißen Krystallbrei, der abgesaugt und mit Wasser sorgfältig nachgewaschen wird; das Filtrat wird erschöpfend ausgeäthert.

Die rein weißen, kleinen Krystalle wiegen 13.9 g, schmelzen bei 112° (Vorbad 100°) und stellen reines *Benzisoxazolon* dar; mit diesem Produkt wurde ohne weitere Reinigung die später mitgeteilte Analyse ausgeführt.

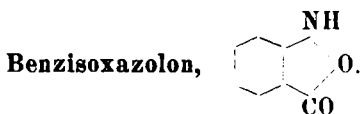
Das Ätherextrakt hinterläßt 1 g bräunlichgelbe Krystalle (Schmp. 90—100°), die, mit Chloroform verrieben und filtriert, 0.6 g wiegen und sich ebenfalls als reines *Benzisoxazolon* erwiesen. Gesamtausbeute 14.5 g = 97% der Theorie.

Der zugleich entstandene Äthylalkohol wurde durch die Jodoform-Reaktion nachgewiesen.

### Reduktion von *o*-Nitro-benzoesäuremethylester.

5 g Ester werden in 50 ccm Äther und 3 g Salmiak in 70 ccm Wasser gelöst, beide Flüssigkeiten vereinigt und 7.5 g Zinkstaub in 3 Portionen zu je 2.5 g, welche nach je 5 Minuten zugesetzt werden, unter kräftigem Schütteln reduziert; die Temperatur wird zwischen 25—30° gehalten. Nach im ganzen 20 Minuten wird vom Zinkschlamm filtriert und letzterer mit Äther nachgewaschen. Die beiden Schichten werden getrennt und die wäßrige noch erschöpfend ausgeäthert. Der Äther hinterließ 4.3 g braungelbes, im Eisschrank nicht erstarrendes Öl; es reduzierte Fehlings Reagens nicht, wohl aber Cupriacetat und Silbernitrat langsam in der Kälte, sogleich beim Erwärmen. Unter Verzicht auf die Isolierung des darin enthaltenen Hydroxyl-amino-benzoesäuremethylesters lösten wir das Öl in 100 ccm Äther und schüttelten es wiederholt mit 10 ccm doppeltnormaler Natronlauge durch; die Farbe des Lösungsgemisches war zunächst tief orangegelb, verblaßte aber nach wenigen Sekunden zu strohgelb. Beim Ansäuern der alkalischen Schicht fielen 1.6 g reines *Benzisoxazolon* vom Schmp. 112° aus; durch Extraktion des Filtrats mit Äther ergaben sich weitere, fast ebenso reine 0.3 g.

Beim Ausziehen der ätherischen Lösung mit Salzsäure ging eine ölige Base in die Säure über, welche beim Alkalisieren ausfiel (0.15 g) und ihren Eigenschaften nach wohl *Anthranilsäuremethylester* war. Der noch neutrale Körper enthaltende Äther hinterließ 2 g gelbes Öl, das sich durch sein Verseifungsprodukt (*o*-Nitrobenzoesäure) als *o*-Nitro-benzoesäuremethylester kennzeichnete.



Benzisoxazolon ist, wie sich aus dem Vorbergehenden ergibt, durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf *o*-Hydroxylamino-benzoesäure oder — wohl bequemer — aus deren Äthyl- bzw. Methyl-ester und Natronlauge zu erhalten. Es schmilzt bei 112° (Vorbad 100°) unter Aufschäumen zu einer schwarzroten Flüssigkeit; der Schmelz- oder richtiger Zersetzungspunkt hängt sehr von der Art des Erhitzens und anderen äußeren Umständen ab.

Benzisoxazolon krystallisiert aus Benzol in farblosen, glänzenden Nadeln, ähnlich aus Alkohol bei vorsichtigem Zusatz von Wasser. Ist es nicht nahezu rein, so eignet sich Benzol nicht als Krystallisationsmittel, weil leicht Verschmierung eintritt; in solchem Fall ist es ratsamer, die Acetonlösung behutsam mit Wasser anzuspritzen oder, was noch empfehlenswerter ist, es in wenig Wasser zu suspendieren, durch Ammoniak gerade in Lösung zu bringen und mit verdünnter Essigsäure wieder zu fällen.

I. Aus Hydroxylamino-benzoesäure.

0.1587 g Sbst.: 0.3625 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O. — 0.0910 g Sbst.: 8.7 ccm N (17°, 713 mm).

II. Aus Hydroxylamino-benzoesäuremethylester.

0.1737 g Sbst.: 0.3982 g CO<sub>2</sub>, 0.0637 g H<sub>2</sub>O. — 0.1112 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 720 mm).

III. Aus Hydroxyamino-benzoesäureäthylester.

0.0948 g Sbst.: 0.2169 g CO<sub>2</sub>, 0.0345 g H<sub>2</sub>O. — 0.1180 g Sbst.: 11.6 ccm N (16°, 704 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37.

Gef. I. » 62.29, » 3.95, » 10.37.

» II. » 62.52, » 4.07, » 10.76.

» III. » 62.39, » 4.04, » 10.53.

**Löslichkeit.** Wasser: kalt ziemlich schwer, heiß leichter. — Alkohol, Aceton, Eisessig, Äther: schon kalt leicht. — Chloroform: kalt ziemlich leicht, heiß sehr leicht. — Benzol: kalt schwer, heiß leicht. — Ligroin, Petroläther: auch heiß schwer.

Die Lösungen des Benzisoxazolons, vornehmlich die wäßrigen und insbesondere die wäßrig-alkoholischen, werden schon in der Kälte beim Stehen bald rot. Von der Empfindlichkeit gegen höhere Temperaturen wird noch die Rede sein.

Es löst sich in Säuren nicht leichter als in Wasser; in kochender verdünnter Schwefelsäure wird es bald schwach violett. Es hat zwar

nicht starken, aber deutlich ausgesprochenen sauren Charakter, daher seine wäßrige Lösung Lackmus deutlich rötet.

Natronlauge, sowie Ammoniak und Soda nehmen es mit äußerst geringer, kaum merkbarer Farbe auf und setzen es schon auf Zusatz von verdünnter Essigsäure<sup>1)</sup> in seideglänzenden Nadeln wieder ab; kocht man, so färbt sich die essigsäure Lösung permanganatartig. Die ätzalkalischen Lösungen verändern sich beim Stehen oder beim Kochen nicht. Läßt man die ammoniakalische Lösung, die bei längerem Kochen ein wenig rotbraun wird, über Schwefelsäure im Vakuum eindunsten, so hinterbleibt mit schwarzem Harz durchsetztes Benzisoxazolon.

Versuche, mittels berechneter Mengen — die holzgeistige Lösung von 1 Mol. Natriummethylat wurde mit 1 Mol. Benzisoxazolon versetzt und dann mit Wasser verdünnt — das Silbersalz und daraus den Sauerstoffester darzustellen, scheiterten an der Zersetzlichkeit des Salzes; es fiel zwar im ersten Augenblick als heller Niederschlag aus, wurde aber äußerst rasch schwarz — offenbar infolge von Selbstreduktion. Auch aus dem Bleisalz ließ sich der gesuchte Ester nicht erhalten; der ganz helle, fast farblose Niederschlag verfärbte sich beim Auswaschen mit Wasser zu braungelb, und als das auf Ton getrocknete Präparat einige Tage mit Jodmethyl und Äther in Berührung gelassen wurde, fand sich nur Benzisoxazolon vor.

Die wäßrige Lösung des letzteren zeigt in mancher Beziehung ein charakteristisches Verhalten: Sie reduziert Fehlings Reagens auch nach einigem Kochen nicht (höchstens findet allmählich Umschlag der Farbe von blau in braungrün statt), wohl aber scheidet sie auf Zusatz von Cupriacetat beim Kochen reichlich braunrote Flocken ab. (Kupferoxydul?)

Fügt man Silbernitrat und ganz wenig Ammoniak zur Lösung des Benzisoxazolons, so tritt ganz schwache Reduktion erst nach einigem Sieden ein; verdünnt man mit viel Wasser, so entsteht eine rote, in der Aufsicht opaleszierende (kolloidale?) Flüssigkeit, meist aber wird das Silber als graues Pulver an der Wandung niedergeschlagen.

Eine aus etwa gleichen Raumteilen Alkohol und Wasser hergestellte Benzisoxazolonslösung wird bei Zugabe von Cupriacetat erst braunrot, dann bald trüb, und nach kurzem Stehen fallen braune Flocken aus. Ferrosulfat (an der Luft etwas oxydiert) erzeugt in der nämlichen Lösung eine gelbbraune Färbung, nachher Trübung und

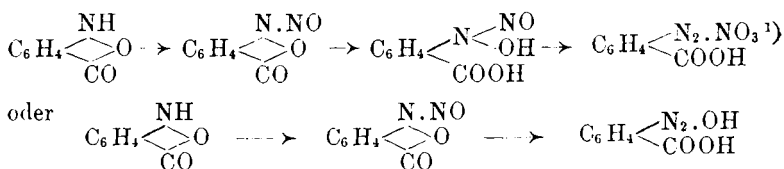
<sup>1)</sup> Einige Isoxazolone werden erst durch Mineralsäuren gefällt; vergl. Claisen, diese Berichte **30**, 1480 [1897].

beim Stehen innerhalb etwa 10—15 Minuten Abscheidung brauner Flocken.

Löst man eine Federmesserspitze Benzisoxazon in ungefähr 6 Tropfen Alkohol, fügt 10 ccm Wasser und dann eine Spur verdünnter Eisenchloridlösung hinzu, so wird die klare Flüssigkeit indigoblau, nach kurzem Stehen etwas grünstichig, und bald scheiden sich in reichlicher Menge schmutzig-braungrüne Flocken ab — nach 10—15 Minuten so viel, daß die filtrierte Lösung fast farblos ist. Beim Zufügen von sehr wenig wäßrigem Ferrichlorid zur kalt gesättigten Lösung von Benzisoxazon in 50-prozentigem Alkohol entsteht im ersten Moment eine blaue, fast augenblicklich in rotbraun umschlagende Farbe.

Die Eisenreaktion ist sehr wahrscheinlich eine Oxydationerscheinung, denn auch stark verdünnte Chlorkalklösung erzeugt in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Benzisoxazonlösung ein intensives, nach wenigen Augenblicken in violettrot umschlagendes Blau; bei geeigneter Konzentration scheiden sich Flocken ab.

Die wäßrig-alkoholische Lösung des Benzisoxazolons bleibt auf Zusatz von Salzsäure und Nitrit farblos und klar, kuppelt aber alsdann mit alkalischem  $\alpha$ -Naphthol. Wir vermuten, daß dies Verhalten durch den in den Zeichen:



ausgedrückten Vorgang begründet ist.

Es ist nicht überflüssig, hervorzuheben, daß manche Benzisoxazon-Reaktionen, z. B. die Silber- und Eisenreaktion, nur dann genau in der angegebenen Weise eintreten, wenn bestimmte Bedingungen — vornehmlich solche der Konzentration — streng eingehalten werden.

#### *Verhalten von Benzisoxazon in der Hitze.*

1 g des reinen, ganz weißen Präparats wird im Dampfbad erhitzt; es färbt sich zusehends brauner, geht allmählich in eine Paste über und schmilzt nach etwa 18 Minuten plötzlich unter Aufschäumen und starker Wärme- und Dampfentwicklung zu einer schwarzroten, zu einem Firnis erstarrenden Flüssigkeit zusammen. In einem zweiten Versuch wurden 2 g etwas bräunliches Benzisoxazon vom Schmp.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **42**, 1681, 1708 [1909].

109° auf 100° erhitzt; das Schmelzen, dessen Eintritt sehr von der Reinheit der Substanz abhängig ist, fand in diesem Falle schon nach 4 Minuten statt. Die Produkte beider Versuche wurden zusammen in doppeltnormalem Ammoniak aufgelöst, von 0.25 g eines schwarzen, hochschmelzenden Rückstandes abfiltriert und mit doppeltnormaler Salzsäure fraktioniert gefällt, wobei zunächst schwarze, dann dunkelrote, schließlich hellbraune Niederschläge ausfielen. Durch öftere Wiederholung dieser Operation<sup>1)</sup> erhielt man folgende Fraktionen: 1. 1.1 g, schwarz; Schmp. 200—210°. 2. 0.3 g, dunkelrot; Schmp. 200—210°. 3. 0.57 g, hellbraun; Schmp. 210—225° und 4. durch Ausäthern sämtlicher Mutterlaugen 0.24 g hellbraune Krystalle vom Schmp. 223° neben 0.11 g Harz. Fraktionen 3 und 4 — zusammen 0.81 g — ergaben, vereinigt und bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Alkohol umkrystallisiert, 0.3 g reine, orangegelbe *o,o'*-Azobenzoesäure; Schmp.<sup>2)</sup> 243° (Vorbild 230°), ebenso der des Typs und der Mischung.

0.0788 g Subst.: 7.6 ccm N (17°, 726 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O_4$ . Ber. N 10.37. Gef. N 10.64.

*Benzisoxazolon und siedendes Wasser*<sup>3)</sup>.

2.5 g reines Benzisoxazolon werden mit 60 ccm Wasser unter Schütteln allmählich auf 100° erwärmt. Zunächst entsteht eine sich immer dunkler färbende, rote Lösung; nach 2 Minuten langem Kochen beginnt sich ein Öl auszuschcheiden, das sich in immer zunehmender Schicht auf der Oberfläche ansammelt. Nach etwa 10 Minuten dauerndem Erhitzen wird die zuvor abgekühlte Lösung vom erstarrten Öl filtriert und letzteres sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Die auf Ton getrocknete, harte Masse wiegt 2.3 g und schmilzt bei 160—170°. Durch Auflösen in Ammoniak und öfter wiederholte, abgestufte Ausfällung mit Salzsäure erhält man neben früher ausfallenden, unreineren Partien 0.54 g eines braungelben Niederschlags vom Schmp. 215—230°, welcher, aus Eisessig und dann aus Alkohol umkrystallisiert, sich in 0.2 g reine *o,o'*-Azobenzoesäure vom Schmp. 243° (übereinstimmend mit Typ und Mischung) verwandelt.

0.1110 g Subst.: 10.6 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O_4$ . Ber. N 10.37. Gef. N 10.48.

<sup>1)</sup> Näheres in Pymans Dissertation S. 50—52.

<sup>2)</sup> Von der Erhitzungsart abhängig.

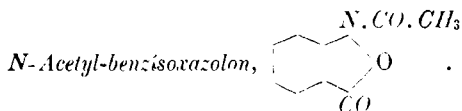
<sup>3)</sup> Näheres in Pymans Dissertation S. 53.



*Reduktion von Benzisoxazon<sup>1)</sup>.*

0.5 g Benzisoxazon werden in 20 ccm kochende, doppeltnormale Schwefelsäure gegeben, 1 g Zinkstaub im Laufe von 3 Minuten allmählich hinzugefügt, die Lösung noch  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht, von etwas unverbrauchtem Metall heiß filtriert und abgekühlt. Äther entzog ihr 0.43 g lange Nadeln vom Schmp. 144—145°, die sich als *Anthranilsäure* erwiesen; ihre gelbe Farbe verschwand beim Umkrystallisieren aus Wasser.

Die Reduktion wurde auch mit Aluminiumamalgam, Schwefelammonium, Zinkstaub und Natronlauge und mit Natriumamalgam ausgeführt — jedesmal mit dem gleichen, oben angegebenen Resultat. Anthranil-Geruch war niemals, auch nicht bei trockenem Erhitzen mit Zinkstaub, wahrnehmbar.



10 g Benzisoxazon werden mit 10 g Acetylchlorid gemischt und die nach einigen Sekunden beginnende, lebhaftere Reaktion, sobald sie erlahmt, durch Erwärmen auf dem Wasserbade neu angefacht. Nach etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunden entweicht kein Salzsäuregas mehr. Durch Abkühlen, Nachwaschen mit Äther und Krystallisation aus Alkohol oder Äther erhält man das reine Präparat in fast quantitativer Ausbeute. Es erscheint aus Alkohol in langen, weißen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 117.5—118.5° (Vorbild 100°).

0.1563 g Sbst.: 0.3506 g CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O. — 0.1526 g Sbst.: 0.3426 g CO<sub>2</sub>, 0.0580 g H<sub>2</sub>O. — 0.1073 g Sbst.: 8.0 ccm N (18°, 718 mm). — 0.1191 g Sbst.: 8.8 ccm (18°, 718 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 61.02, H 3.95, N 7.91.

Gef. » 61.17, 61.22, » 4.30, 4.22, » 8.11, 8.04.

Löslichkeit. Wasser, Alkohol, Äther: kalt schwer, heiß ziemlich leicht. Aceton: kalt ziemlich leicht, heiß sehr leicht. Chloroform: sehr leicht. Ligroin: kalt schwer, heiß leicht. Petroläther: schwer.

*N*-Acetylbenzisoxazon reagiert neutral und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Kochen.

Unser Acetylierungsprodukt erwies sich bei direktem Vergleich in allen Beziehungen identisch mit einem von Ciamician und

<sup>1)</sup> Vergl. Pymans Dissertation S. 55—61.

Silber<sup>1)</sup> durch Belichtung von *o*-Nitrosobenzoessäure in Paraldehyd dargestellten Körper von der Formel  $C_9H_7O_3N$ ; auch das nach Angabe der genannten Forscher von uns bereitete Präparat schmolz wie das unserige und wie die Mischung beider bei  $117.5-118.5^\circ$ ; Ciamician und Silber geben  $120^\circ$  an.

Durch diese Identifizierung ist auch die Natur des Belichtungsprodukts aufgeklärt.

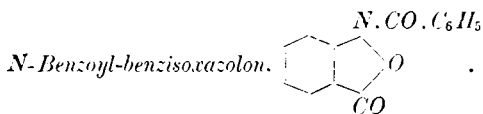
*Reduktion von N-Acetyl-benzisoxazolone zu N-Acetyl-anthranilsäure,*



Die Lösung von 1 g Acetylbenzisoxazolone in 100 ccm absolutem Äther wird mit 1.5 g amalgamiertem Aluminiumblech und einigen Kubikzentimetern Wasser versetzt, 3 Stunden auf dem Dampfbad in gelindem Sieden erhalten, dann gekühlt und filtriert. Das Filtrat enthält nichts; der Rückstand ist ein hellgraues Pulver, offenbar ein Aluminiumsalz. Er wurde in konzentrierter Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Wasser verdünnt. Ohne die sich ausscheidenden Krystalle abzutrennen, extrahierte man die Lösung bis zur Erschöpfung mit Äther. Das Extrakt hinterließ 0.85 g fast farblose Krystalle vom Schmp.  $185-186^\circ$ , welche beim Umkrystallisieren aus Eisessig farblos wurden und ihren Schmelzpunkt nicht änderten. Sie stellten sich als *N-Acetyl-anthranilsäure*<sup>2)</sup>.  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH.CO.CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ , heraus, mit welcher sie durch direkten Vergleich identifiziert wurden. Ausbeute 84 % der Theorie.

0.1652 g Sbst.: 11.0 ccm N ( $17^\circ$ , 764 mm).

$C_9H_9NO_2$ . Ber. N 7.82. Gef. N 7.88.



*N-Benzoylbenzisoxazolone* ist leicht in fast der berechneten Menge nach Schotten-Baumanns Methode darstellbar. Das Rohprodukt schmilzt bei  $153^\circ$ , das einmal aus Alkohol oder Ligroin krystallisierte konstant bei  $153-154^\circ$  (Vorbild  $140^\circ$ ). Das Benzoylderivat erscheint — besonders schön aus Alkohol — in farblosen, seideglänzenden Nadeln.

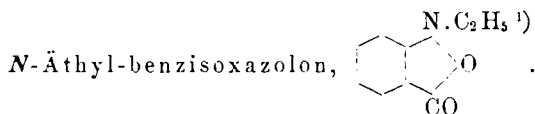
<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 2045 [1901]; **35**, 1081 [1902]; s. auch Gazz. chim. Ital. **33**, I 17 [1903].

<sup>2)</sup> Ullmann und Uzbachian, diese Berichte **36**, 1800 [1903].

0.1808 g Sbst.: 0.4672 g CO<sub>2</sub>, 0.0631 g H<sub>2</sub>O. — 0.1612 g Sbst.: 0.4155 g CO<sub>2</sub>, 0.0571 g H<sub>2</sub>O. — 0.1211 g Sbst.: 6.8 ccm N (17.5°, 721 mm). — 0.1130 g Sbst.: 6.4 ccm N (18°, 719 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 70.29, H 3.76, N 5.86.  
Gef. » 70.47, 70.29, » 3.87, 3.94, » 6.14, 6.17.

Löslichkeit. Wasser, Äther: schwer. Alkohol, Ligroin, Petroläther: kalt schwer, heiß ziemlich leicht. Chloroform und besonders Aceton oder Benzol: leicht.



Zu einer auf dem Wasserbade unter Rückfluß kochenden Lösung von 5 g Benzisoxazon und 5.9 g Jodäthyl in 100 ccm absolutem Alkohol läßt man die Lösung von 0.9 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol innerhalb 5 Minuten zutropfen. Nach halbstündigem Kochen werden etwa 30 ccm Alkohol abdestilliert und die heiße Flüssigkeit sogleich an der Saugpumpe filtriert. Auf dem Filter hinterbleibt ein wenig (0.15 g) zunächst noch brauner Schlamm, der an der Luft sehr schnell schwarz wird und vermutlich unreines *o,o'*-azobenzoesaures Natrium darstellt. Das Filtrat wird in 250 ccm Wasser gegossen (starke Trübung) und vollkommen ausgeäthert (Mutterlauge M). Das Extrakt hinterläßt 4.1 g dunkelrotes Öl, welches so lange der Dampfdestillation unterworfen wird, bis eine Probe des Kondensats Fehlings Reagens in der Wärme nicht mehr reduziert. Durch Ausäthern des Übergegangenen erhält man 3.6 g *N*-Äthylbenzisoxazon als strohgelbes Öl. Ausbeute etwa 59 % der Theorie.

Beim Ansäuern von M bekommt man direkt 0.58 g und beim Ausäthern noch 0.85 g unreine *o,o'*-Azobenzoesäure<sup>2)</sup>; sie wurde durch abgestuftes Ausfällen der alkalischen Lösung mit Salzsäure und schließliche Krystallisation aus Eisessig und aus Alkohol in analysenreinen Zustand gebracht. (Orangegelbe Nadeln, Schmp. 243° [Vorbad 230°], identisch mit einem Sammlungspräparat; in Alkohol schwer lösliches Phenylhydrazinsalz.)

*N*-Äthylbenzisoxazon erstarrt nicht bei 0° und läßt sich nicht im Vakuum von 13 mm unzersetzt destillieren; das durch Dampfdestillation erhaltene Präparat ist jedoch nach Ausweis folgender Zahlen analysenrein.

<sup>1)</sup> Näheres Pymans Dissertation S. 64—67.

<sup>2)</sup> S. die Zitate diese Berichte 39, 4269 [1906].

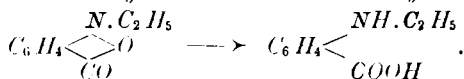
0.1479 g Sbst.: 0.3574 g CO<sub>2</sub>, 0.0737 g H<sub>2</sub>O. — 0.1482 g Sbst.: 0.3599 g CO<sub>2</sub>, 0.0778 g H<sub>2</sub>O. — 0.1277 g Sbst.: 10.4 ccm N (20°, 725 mm). — 0.1089 g Sbst.: 8.9 ccm N (22°, 720 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 66.25, H 5.52, N 8.58.

Gef. » 65.90, 66.23, » 5.52, 5.83, » 8.86, 8.74.

Die Dichte des Äthylbenzisoaxazolons beträgt bei 22.8° 1.164. Es ist in Wasser kalt schwer, heiß etwas leichter löslich; von Säuren wird es nicht leichter wie von Wasser aufgenommen. Die salzsaure Lösung bleibt auf Zusatz von Nitrit klar und farblos und kuppelt nicht mit alkalischem  $\alpha$ -Naphthol. Fehlings Reagens wird in der Kälte erst nach einigen Sekunden, in der Wärme sofort reduziert — wohl infolge von Hydrolyse<sup>1)</sup>. In Natronlauge löst sich Äthylbenzisoaxolon allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Kochen auf; die so erhaltene Lösung enthält das Natriumsalz der *N*-Äthyl-*o*-hydroxylaminobenzoessäure<sup>1)</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{matrix} \text{N(OH)C}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{matrix}$ .

*Reduktion von N-Äthyl-benzisoaxolon zu N-Äthyl-anthranilsäure.*



Zu 2 g Äthylbenzisoaxolon und 40 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure werden bei 80° 2 g Zinkstaub portionenweise innerhalb 5 Minuten gegeben. Die Lösung wird alsdann noch 25 Minuten unter Rückfluß gekocht, von unverbrauchtem Zinkstaub heiß filtriert, gekühlt und ausgeäthert. Man erhält 1.82 g fast farblose Nadeln vom konstanten Schmp. 152—153° (Vorbad 120°), die beim Umkrystallisieren aus Alkohol weiß werden und die Eigenschaften der *N*-Äthyl-anthranilsäure<sup>2)</sup> — insbesondere die blaue Fluorescenz in ätherischer und noch mehr in alkoholischer Lösung — besitzen. Ausbeute 90 % der Theorie.

0.2120 g Sbst.: 0.5086 g CO<sub>2</sub>, 0.1292 g H<sub>2</sub>O. — 0.1786 g Sbst.: 13.4 ccm N (22°, 747 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 65.44, H 6.67, N 8.48.

Gef. » 65.43, » 6.77, » 8.54.

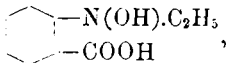
*N-Äthyl-benzisoaxolon und Natronlauge.*

6 g Äthylbenzisoaxolon werden in 2 Portionen zu je 3 g mit je 25 ccm normaler Natronlauge am Rückflußkühler über freier Flamme unter häufigerem Umschütteln erhitzt, so daß die Lösung in 1/2 Minute

<sup>1)</sup> s. später.

<sup>2)</sup> Beilstein, II. Ergänzungsband 781. H. Meyer, Monatsh. für Chem., 21, 931 [1900].

zu kochen beginnt; dann wird das Sieden noch  $\frac{3}{4}$  Minuten fortgesetzt — im ersten Augenblick schäumt die Flüssigkeit auf — und mit kaltem Wasser gekühlt. Die nun citronengelbe und leicht getrübe Lösung enthält keine ätherlöslichen Stoffe mehr und wird in einem Scheidetrichter mit etwa dem gleichen Volumen Äther übergossen<sup>1)</sup>, mit 13 ccm zweifachnormaler Salzsäure versetzt und sofort kräftig durchgeschüttelt; nach Trennung beider Schichten wird die wäßrige noch erschöpfend mit Äther ausgezogen. Das Extrakt hinterläßt 6.6 g farblose, wasserhelle, mit wenig gelbem Öl durchtränkte Krystalle. Nach dem Waschen mit Äther hinterbleiben 5 g reine *N*-Äthyl-*o*-hydroxylaminobenzoesäure; aus dem ätherischen Verdunstungsrückstand sind neben 1.2 g gelbem Öl weitere 0.28 g Säure vom richtigen Schmelzpunkt zu gewinnen. Gesamtausbeute an letzterer 5.28 g = 79 % der Theorie. Die öligen, mit Dampf teils flüchtigen, teils unflüchtigen Nebenprodukte<sup>2)</sup>, etwa im ganzen 1 g, wurden nicht untersucht.

*N*-Äthyl-*o*-hydroxylamino-benzoesäure, 

schmilzt bei 100.5° (Vorbad 95°). Aus Äther krystallisiert sie in kleinen, farblosen, wasserhellen, zugespitzten Tafeln — aus Benzol in glänzenden weißen Nadeln.

0.1742 g Sbst.: 0.3792 g CO<sub>2</sub>, 0.0998 g H<sub>2</sub>O. — 0.1598 g Sbst.: 0.3486 g CO<sub>2</sub>, 0.0903 g H<sub>2</sub>O. — 0.0909 g Sbst.: 6.4 ccm N (16°, 723 mm). — 0.1065 g Sbst.: 7.5 ccm N (18°, 725 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.73.  
Gef. » 59.37, 59.49, » 6.36, 6.27, » 7.78, 7.74.

Mol.-Gew.-Bestimmung (ebullioskopisch).

Aceton = 14.7 g. K = 16.7. 0.2564 g Sbst.: 0.173° Erhöhung.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N. Mol.-Gew. Ber. 181. Gef. 168.

Löslichkeit. Wasser, Ligroin: kalt schwer, heiß ziemlich leicht. — Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform: leicht. — Benzol: kalt schwer, heiß leicht. — Petroläther: schwer.

Die Krystalle der Äthylhydroxylaminobenzoesäure gehen schon im Verlauf mehrerer Tage — auch im Dunkeln — wieder in das ölige Äthylbenzisoxazon über. Die Hydroxylaminosäure wird von Säuren glatt und ohne Farbe aufgenommen; diese Lösung trübt sich

<sup>1)</sup> Man muß die Lauge zuerst mit Äther übergießen und dann erst mit nur wenig mehr als der berechneten Menge Salzsäure ansäuern, da die *N*-Äthylhydroxylamino-benzoesäure gegen Wasserstoffionen sehr empfindlich ist.

<sup>2)</sup> Diss von Pymann, S. 69.

indes sehr rasch unter Rückbildung von Äthylbenzisoaxolon. In Natronlauge sowie in Soda- oder Ammoniaklösung ist Äthylhydroxylaminobenzoessäure leicht mit citronengelber, bei Gegenwart von Luft sehr allmählich in rotbraun übergehender Farbe löslich; die Farbänderung vollzieht sich sehr viel langsamer als bei Hydroxylaminobenzoessäure selbst. Beim Ansäuern fällt die Säure unverändert wieder aus. Ihre alkalischen Lösungen färben sich mit  $\alpha$ -Naphthol rotbraun. Beim Stehen mit alkoholischem Kali bilden sich verschiedene Zersetzungsprodukte, von denen nur *o,o'*-Azoxybenzoessäure in reinem Zustand isoliert wurde. Die wäßrige Lösung der Äthylhydroxylaminobenzoessäure reduziert Fehlings Reagens, Silbernitrat und Permanganat schon in der Kälte augenblicklich; ein Tröpfchen stark verdünnten Eisenchlorids erteilt ihr eine violettrote Farbe. Beim Kochen mit Ferrisalz wird die Säure in *N*-Äthylbenzisoaxolon verwandelt — wohl eine Wirkung der im Reagens enthaltenen Wasserstoffionen<sup>1)</sup>.

*N*-Äthyl-hydroxylamino-benzoessäure und Salzsäure.

0.45 g der feingepulverten Säure werden mit 5 ccm doppelt normaler Salzsäure übergossen. Die Krystalle lösen sich alsbald auf, die Lösung beginnt indes schon nach etwa  $\frac{1}{2}$  Minute trüb zu werden und trennt sich nach einigem Stehen in 2 Schichten, eine obere wäßrige, farblose und eine untere gelbe, ölige; letztere ist reines *N*-Äthyl-benzisoaxolon. Ausbeute 0.4 g, also fast quantitativ.

0.1092 g Subst.: 8.6 ccm N (20°, 724 mm).

$C_9H_9O_2N$ . Ber. N 8.58. Gef. N 8.55.

*N*-Äthyl-hydroxylamino-benzoessäure und Permanganat.

0.35 g der Säure werden in 4 ccm doppeltnormaler Natronlauge aufgenommen und mit einer Lösung von 0.75 g Kaliumpermanganat in 40 ccm Wasser versetzt. Das Oxydationsmittel wird schon in der Kälte verbraucht. Man saugt den Braunstein ab, wäscht ihn mit siedendem Wasser aus, säuert an und extrahiert mit Äther. Dieser hinterläßt 0.26 g schwach gelbe Krystalle vom Schmp. 211°, welche durch Decken mit Äther fast farblos werden (0.21 g), dann konstant bei 214° (Vorbad 200°) schmelzen und sich dadurch als reine *o-N*-

<sup>1)</sup> Bei einem einzigen Versuch schieden sich beim Kochen mit Eisenchlorid gelbe Krystalle aus, die ungereinigt bei 230° (Vorbad 17°) schmolzen und deren alkoholische Lösung mit Phenylhydrazin einen starken, weißen, papierartig verfilzten Niederschlag gab; es handelte sich wohl um *o,o'*-Azoxybenzoessäure. Zum sicheren Nachweis reichte die Substanz nicht aus.

*trosoben:oesäure* kennzeichnen; Typ und Mischung schmelzen ebenfalls bei dieser Temperatur. Ausbeute an reiner Säure 73 % der Theorie.

0.1164 g Sbst.: 10.5 ccm N (25°, 724 mm).

$C_7H_5NO_3$ . Ber. N 9.27. Gef. N 9.55.

*N-Äthyl-hydroxylamino-benzoessäure und salpetrige Säure.*

Wegen der schnellen Einwirkung von Wasserstoffionen darf man nur geringe Mengen Äthylhydroxylaminosäure auf einmal verarbeiten: auch muß man sie möglichst rasch in Säure auflösen und sofort mit überschüssigem Nitrit versetzen. Beispielsweise behandelte man 2.5 g der äthylierten Hydroxylaminosäure in 10 Portionen von je 0.25 g auf folgende Weise: 0.25 g der feingepulverten Krystalle wurden in 7 ccm doppeltnormaler Salzsäure aufgelöst, mit 5 ccm Wasser verdünnt und auf einmal unter Eiskühlung mit 4 ccm 10-proz. Natriumnitrit versetzt. Heftige Reaktion unter Entwicklung nitrosen Gase, sofortige Gelbfärbung, Trübung und Abscheidung eines gelben, beim Kratzen erstarrenden Öles. Nachdem jede Portion in dieser Weise behandelt war, wurden alle auf dem gleichen Filter gesammelt und der Rückstand gründlich mit Wasser ausgewaschen. (Filtrat = F.) Er wiegt 1.08 g, ist gelb und krystallinisch und schmilzt bei 76—78°. Bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Äther umkrystallisiert, bildet das Nitrosierungsprodukt feine, gelbe, stark glänzende Nadeln vom Schmp. 88—89° (Vorbad 75°); aus Alkohol erscheint es in gelben Tafeln.

0.1224 g Sbst.: 0.2334 g  $CO_2$ , 0.0452 g  $H_2O$ . — 0.1090 g Sbst.: 0.2084 g  $CO_2$ , 0.0384 g  $H_2O$ . — 0.0963 g Sbst.: 12.1 ccm N (21.5°, 722 mm). — 0.0984 g Sbst.: 12.6 ccm N (22°, 720 mm).

$C_9H_8O_4N_2$ . Ber. C 51.92, H 3.84, N 13.46.

Gef. » 52.00, 52.15, » 4.10, 3.91. » 13.52, 13.70.

Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung.

Benzol = 13.07 g. K = 49.

0.1080 g, 0.208° Depress.; M = 195. — 0.1825 g, 0.343° Depress.; M = 199. — 0.2498 g, 0.474° Depress.; M = 198.

$C_9H_8O_4N_2$ . Mol.-Gew. Ber. 208. Gef. (Mittel) 197.

Löslichkeit. Wasser: kalt sehr schwer, kochend ziemlich leicht. — Alkohol: kalt ziemlich schwer, heiß leicht. — Aceton, Äther, Chloroform, Benzol: sehr leicht. — Ligroin, Petroläther: sehr schwer.

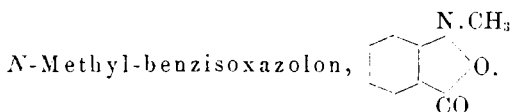
Die Substanz wird durch kochenden Alkohol zersetzt: beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man keine definierbaren Stoffe, überhaupt besteht Neigung zum Verharzen.

Das »Nitrosamin« ist in Säuren unlöslich, zeigt die Liebermannsche Reaktion (bei der in diesem Fall keine blaue, sondern grüne Farbe auftritt) und verhält sich indifferent gegenüber Fehlingschem Reagens oder Eisen-

chlorid. In Natronlauge ist es in der Kälte wenig löslich<sup>1)</sup>, wohl aber wird es bei vorsichtigem Erwärmen auf etwa 60° mit weinroter Farbe aufgenommen. Äther entzieht dieser Lösung Spuren eines gelben, stechend riechenden Öles; die davon befreite Flüssigkeit trübt sich beim Ansäuern und setzt eine feste, etwas klebrige, rotgelbe Substanz ab, die, bis zur Schmelzpunktkonstanz aus Toluol umkrystallisiert, bei 127° (Vorbad 115°) unter Aufschäumen schmilzt, braungelbe Krystalle bildet, sich in Alkalien und Soda mit gelber Farbe löst und auf Zusatz von Säure wieder ausfällt. Die neue Säure zeigt die Liebermannsche Reaktion und färbt sich mit einem Tröpfchen Eisenchlorid rosa; ammoniakalisches Silbernitrat und Fehlings Reagens reduziert sie auch nicht in der Hitze. Sie scheint die Formel  $C_9H_5N_2O_5$  zu besitzen, doch können wir uns nicht bestimmt darüber äußern, da unsere Untersuchung nur flüchtig war.

Wir haben den Eindruck, als stände das »Nitrosamin« in keiner ganz nahen Beziehung zur *N*-Äthylhydroxylaminobenzoesäure oder zum *N*-Äthylbenzisoaxolon, obschon es seiner Zusammensetzung nach ein Mononitroderivat des letzteren sein könnte:  $C_9H_5O_2N - C_9H_5(NO_2)O_2N$ . Zur Aufklärung seiner Natur wäre eine eingehendere Untersuchung des »Nitrosamins« nötig, die wir vorläufig nicht ausführen konnten.

Das Filtrat F (s. o.) gab an Äther 0.24 g eines roten, harzigen, nicht untersuchten Öles ab und enthielt im übrigen wohl das Diazoniumsalz der Anthranilsäure, da es, in alkalisches  $\beta$ -Naphthol gegossen, einen roten Farbstoff<sup>2)</sup> abschied und beim Kochen (außer etwas Harz) 0.9 g rohe, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser 0.13 g reine Salicylsäure vom Schmp. 155° lieferte; letzterer erfuhr durch Zumischen eines Kontrollpräparats keine Depression.



5 g reines Benzisoaxolon, 5.3 g Jodmethyl und 50 ccm Holzgeist werden mit der Lösung von 0.9 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol 20 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt; im übrigen wird wie beim Homologen verfahren. Resultat: 4.15 g dunkelbraunes Liquidum, das bei der Dampfdestillation 3.95 g strohgelbes Öl — nach der Analyse

<sup>1)</sup> Die Acidität oder — vorsichtiger gesagt — »latente« Acidität erkennt man am besten, wenn man seine konzentrierte Acetonlösung halbiert (A und B): in A entsteht beim Verdünnen mit Wasser eine Fällung des »Nitrosamins«; B, mit einem Tropfen Ätzelauge und ebenso viel Wasser versetzt wie A, bleibt klar, scheidet aber beim Ansäuern eine krystallinische, leicht in Alkalien lösliche Säure ab.

<sup>2)</sup> Der auch aus Diazoanthranilsäure erhalten wird und den ich gelegentlich zu untersuchen beabsichtige. Bamberger.



zu urteilen, reines *N*-Methylbenzisoxazolon — ergibt. Ausbeute 71.5 % der Theorie.

0.1681 g Sbst.: 0.3974 g CO<sub>2</sub>, 0.0753 g H<sub>2</sub>O. — 0.1523 g Sbst.: 0.3600 g CO<sub>2</sub>, 0.0681 g H<sub>2</sub>O. — 0.1302 g Sbst.: 11.5 ccm N (25°, 725 mm). — 0.1009 g Sbst.: 8.9 ccm N (24°, 722 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 64.43, H 4.69, N 9.39.

Gef. » 64.46, 64.27, » 4.98, 4.95, » 9.36, 9.37.

Als Nebenprodukte erhält man beim Ausäthern des vom Harz filtrierten Rückstands der Dampfdestillation 0.15 g saures, Fehlings Reagens reduzierendes Öl und beim Ansäuern der ursprünglichen Mutterlauge 1.33 g verharzte *o, o'*-Azobenzoesäure, von welcher 0.23 g rein isoliert wurden.

*N*-Methylbenzisoxazolon erstarrt nicht im Eisschrank; es hat das spez. Gewicht 1.398 bei 24°. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, immerhin bedeutend leichter als der *N*-Äthyläther; im Gegensatz zu letzterem bleibt seine heiß gesättigte, wäßrige Lösung beim Abkühlen klar. Sonst stimmen die Eigenschaften der Homologen so überein, daß alle das Äthylbenzisoxazolon betreffenden Angaben auch für den Methylkörper gelten.

#### *N*-Methyl-benzisoxazolon und Natronlauge.

2.4 g *N*-Methylbenzisoxazolon werden mit 25 ccm normaler Natronlauge am Rückflußkühler unter Schütteln über freier Flamme erhitzt, so daß die Lösung nach ½ Minute zu kochen anfängt; zu Beginn des Kochens plötzliches Aufschäumen. Man erhält nach 1¼ Minute im Sieden und verfährt weiter nach den beim Äthylbenzisoxazolon gegebenen Anweisungen. Das ätherische Extrakt ergibt 2.7 g weiße, mikroskopisch kleine, mit etwas gelbem Öl bedeckte Krystalle. Beim Waschen mit wenig Äther hinterbleiben 1.6 g ganz reine *N*-Methyl-*o*-hydroxylamino-benzoesäure vom Schmp. 97° (Vorbad 90°). Ausbeute 59.5 % der Theorie.

Die Säure C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\begin{matrix} \text{N(OH).CH}_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$  krystallisiert aus Alkohol oder Benzol in mikroskopisch kleinen, weißen, anscheinend rhombischen Tafeln.

0.1390 g Sbst.: 0.2941 g CO<sub>2</sub>, 0.0674 g H<sub>2</sub>O. — 0.1690 g Sbst.: 0.3570 g CO<sub>2</sub>, 0.0841 g H<sub>2</sub>O. — 0.1508 g Sbst.: 11.9 ccm N (24°, 724 mm). — 0.1168 g Sbst.: 9.3 ccm N (24°, 724 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 57.48, H 5.38, N 8.38.

Gef. » 57.69, 57.61, » 5.39, 5.53, » 8.45, 8.48.

Löslichkeit. Wasser: kalt leicht — Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform: sehr leicht — Benzol: kalt sehr schwer, heiß ziemlich leicht — Ligroin, Petroläther: sehr schwer.

Methylhydroxylaminobenzoessäure steht in ihrem Verhalten der oben beschriebenen äthylirten Säure so nahe, daß eine besondere Beschreibung überflüssig ist; auch beim Methylprodukt erfolgt die Rückbildung des alkylierten Benzisoxazolons in auffallend leichter Weise — sowohl beim Aufbewahren der trocknen Krystalle als bei der Einwirkung von Mineralsäuren.

Das beim Verdunsten der ätherischen Mutterlauge der methylierten Hydroxylaminosäure (s. o.) zurückbleibende, z. T. mit Dampf flüchtige Öl (1 g) wurde nicht untersucht.

*N-Methyl-hydroxylamino-benzoessäure und Salzsäure.*

0.3 g der ersteren werden mit 2 ccm doppeltnormaler Salzsäure übergossen. Die in der zunächst farblosen und klaren Lösung schon nach etwa einer Minute auftretende Trübung nimmt innerhalb ganz kurzer Zeit stark zu. Nach mehrstündigem Stehen wird ausgeäthert; der Rückstand des Extrakts (0.26 g) ist analysenreines *N*-Methylbenzisoxazolön mit allen früher angegebenen Eigenschaften.

0.1072 g Sbst.: 9.5 ccm N (23°, 724 mm).

$C_8H_7O_2N$ . Ber. N 9.39. Gef. N 9.48.

*N-Methyl-hydroxylamino-benzoessäure und Permanganat.*

0.35 g Säure werden in 5 ccm zweifachnormaler Natronlauge aufgenommen und mit der Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 60 g Wasser versetzt. Schon in der Kälte sofortige Reduktion. Das Filtrat des mit siedendem Wasser ausgewaschenen Braunsteins wird nach dem Ansäuern mit Äther ausgezogen; der Rückstand des Extrakts (0.28 g) bildet gelbe, mit etwas braunem Harz bedeckte, nach dem Spülen mit wenig Äther fast farblose Krystalle vom konstanten Schmp. 214° (0.23 g) — identisch mit *o*-Nitroso-benzoessäure. Ausbeute an reiner Säure 78 % der Theorie.

0.0922 g Sbst.: 8.2 ccm N (25°, 722 mm).

$C_7H_5O_3N$ . Ber. N 9.27. Gef. N 9.41.

Einige der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche — insbesondere die Darstellung der Hydroxylaminobenzoessäure — sind von meinem <sup>1)</sup> früheren Privatassistenten, Hrn. Dr. Adolf Rising, seit längerer Zeit Leiter der pharmazeutisch-chemischen Abteilung der »Gesellschaft für Chemische Industrie« in Basel, ausgeführt worden <sup>2)</sup>. Wir danken diesem Herrn, sowie der Gesellschaft auch an dieser Stelle für ihre gütige Unterstützung aufs herzlichste.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Eidgen. Polytechnikums.

<sup>1)</sup> Bambergers.

<sup>2)</sup> Siehe auch S. 2299, Note 3.