

Diese und die beiden folgenden Arbeiten wurden im Davy-Faraday Laboratory der Royal Institution (London W. Albemarle Street) ausgeführt und naturgemäß durch den Krieg abgebrochen. Ich möchte dieses jedoch nicht erwähnen, ohne mich an dieser Stelle der Liberalität, mit der mir alle Mittel des Platzes zur Verfügung gestellt wurden, und insbesondere Sir James Dewars dankbar zu erinnern.

z. Z. Bremen.

58. Wilhelm Glud: Eine Klasse
von neuen Derivaten des *o*-Aldehydo-phenylglycins¹⁾.
(Über das *o*-Aldehydo phenylglycin. III.)²⁾

(Eingegangen am 4. März 1915.)

Zur besseren Gewinnung des *o*-Aldehydo-phenylglycins¹⁾ war es nötig, ein Mittel zu finden, das die Freimachung des Aldehyds aus seinem Oxim in glatter Weise besorgte. Versuche mit Formaldehyd wurden daher angestellt, da diese Methode in ähnlichen Fällen sich besonders brauchbar gezeigt hatte³⁾. Für den vorliegenden Zweck erwies sich indes das Verfahren wenig geeignet, gab dafür aber ein Produkt, das mir Repräsentant einer neuen und besonderen Klasse von Aldehydverbindungen zu sein scheint. Körper dieser Art ließen sich dann aus dem Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycins ebenso glatt wie mit Formaldehyd auch mit andern Aldehyden gewinnen und da sie stets in guter Ausbeute zu erhalten waren und sich durch ganz besondere Schönheit auszeichneten, so war es verlockend, sie näher zu untersuchen.

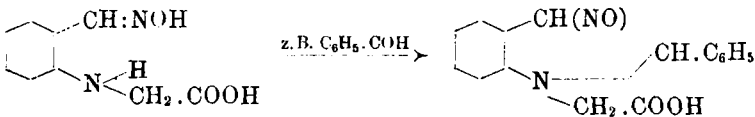
Erwärmt man das in Wasser so gut wie unlösliche Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids ganz kurze Zeit mit wäßriger Formaldehydlösung auf dem Wasserbad, so löst es sich leicht auf und aus der abgekühlten Lösung fällt nunmehr in fast quantitativer Ausbeute ein intensiv gelb gefärbter Körper. Die Analyse ergibt, daß 1 Mol. Amid und 1 Mol. Formaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser zusammengetreten sind, so daß also die empirische Formel gerade um 1 Kohlenstoffatom vermehrt ist. — Die Hydrolyse mit Säuren

¹⁾ Patentanmeldung vom 24. Dezember 1913.

²⁾ vergl. Soc. 103, 1251 [1913] und vorstehende Abhandlung.

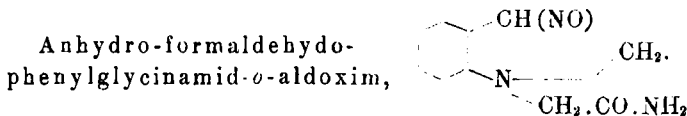
³⁾ vergl. z. B. W. H. Perkin, Soc. 101, 232 [1912] und Braun, B. 46, 3041 [1913].

liefert *o*-Aldehydo-phenylglycin zurück und zeigt, daß eine neue Kohlenstoffbindung nicht entstanden ist. Daß die Amidgruppe nicht an der Reaktion beteiligt ist, folgt daraus, daß sie sich glatt gegen Hydroxyl austauschen läßt. Auch geht das Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycins selber in gleicher Weise wie das Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids die Kondensation mit Aldehyden ein, dabei bleibt der Säurecharakter der Verbindungen unverändert erhalten. Demgegenüber glaube ich, daß folgende Formulierung am besten den Tatsachen gerecht wird, möchte sie aber dennoch mit einem gewissen Vorbehalt geben:



Eine direkte Anlagerung von Aldehyden an Oxime ist in einzelnen Fällen bekannt (vergl. z. B. Frankforter und Glasoe, *Am.* **21**, 476, Beilstein-Erg.-Bd. III, 366), doch tritt in diesem Falle einfache Addition ohne Wasserabspaltung ein. Ein direktes Analogon für den vorliegenden Fall, wo beide Prozesse gleichzeitig eintreten, habe ich indes bislang in der Literatur nicht feststellen können, auch scheint die Möglichkeit zur Bildung derartiger Körper der Formel noch beschränkt zu sein. — Die weitere Untersuchung wird die hinsichtlich der Formel noch bestehende Unsicherheit beseitigen.

Die im Folgenden beschriebenen Kondensationsprodukte des Oxims, des *o*-Aldehydo-phenylglycins oder seines Amids mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd, Propionaldehyd, Glyoxal, Benzaldehyd, Furfuröl und Zimtaldehyd sprechen für die allgemeine Anwendbarkeit der Reaktion bei Aldehyden. Auffallend an den Kondensationsprodukten, die auch praktisch nicht uninteressant erscheinen und in mancher Hinsicht an die von Einhorn u. a.¹⁾ beschriebenen Methylverbindungen erinnern, ist vor allem die ganz intensiv gelbe Farbe, die von der Natur des eingeführten Aldehyds vollständig unabhängig zu sein scheint.



2 g Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids²⁾ werden mit 20 ccm 40-volumprozentiger wäßriger Formaldehydlösung (Kahlbaum) auf

¹⁾ vergl. Meyer-Jacobson, *Jahrb. d. org. Chem.*, Bd. I, Tl. I, S. 759 [1907].

²⁾ *Soc.* **103**, 1251 [1913].

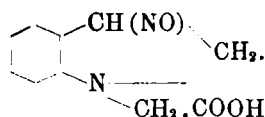
dem Wasserbad erwärmt, bis eben Lösung erfolgt ist und dann sofort in Eis gesteckt. Es scheidet sich das Kondensationsprodukt dann in schönen Krystallen aus. Man saugt ab, rührt zur Entfernung von Formaldehyd mit Wasser an und trocknet auf dem Wasserbad. Ausbeute 1.8 g, häufig mehr, aber ganz erheblich weniger, falls das verwandte Amid nicht ganz rein war¹⁾. Zur Analyse löst man aus viel Alkohol um und erhält den Körper dann in schillernden, rein gelb gefärbten Platten oder Tafeln, die unter Aufschäumen ziemlich scharf bei 233–234° schmelzen; sie wurden im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1570 g Sbst.: 0.3346 g CO₂, 0.0797 g H₂O. — 0.1736 g Sbst.: 0.3705 g CO₂, 0.0859 g H₂O — 0.1336 g Sbst.: 23.6 ccm N (18°, 769 mm).

C₁₀H₁₁O₃N₃ (205.12). Ber. C 58.51, H 5.41, N 20.49.
Gef. » 58.12, 58.21, » 5.68, 5.54, » 20.71.

Der Körper löst sich in viel heißem Wasser, Methylalkohol oder Amylalkohol, wird dagegen so gut wie gar nicht von Aceton, Xylol, Chloroform oder Amylacetat aufgenommen.

Anhydro-formaldehydo-phenylglycin-
o-aldoxim,



2 g des vorstehend beschriebenen Amids werden mit 30 ccm *n*-Natronlauge gekocht, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist und dann mit 30 ccm *n*-Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedenen, stark gelben Krystalle werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. 1.6 g. Zur Reinigung löst man 1.3 g in 100 ccm absolutem Alkohol und erhält dann 0.9 g kleine, glänzende, rechteckige oder quadratische Platten oder Tafeln von intensiv gelber Farbe, die gegen 210° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse wurde im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1795 g Sbst.: 0.3817 g CO₂, 0.0795 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 20 ccm N (18°, 769 mm).

C₁₀H₁₀O₃N₂ (206.10). Ber. C 58.22, H 4.89, N 13.59.
Gef. » 58.0, » 4.96, » 13.48.

¹⁾ Ann. Da das Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids infolge seiner außerordentlich geringen Löslichkeit kaum zu reinigen ist, empfiehlt es sich, zu seiner Darstellung für diesen Zweck nur *o*-Amino-benzaldoxim, das aus Chloroform, und Chloracetamid, das aus Alkohol umgelöst ist, zu verwenden. Man erhält so auf dem loc. cit. beschriebenen Wege sofort ein reines Produkt.

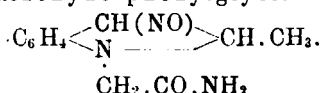
Der Körper löst sich leicht in kalter Natriumbicarbonat-Lösung und ziemlich leicht in viel heißem Wasser. Von Äther, Essigäther, Xylol, Chloroform oder Amylacetat wird er dagegen auch in der Hitze so gut wie gar nicht aufgenommen.

Hydrolyse zu *o*-Aldehydo-phenylglycin.

1 g des Formaldehyd-Kondensationsproduktes wird mit 20 ccm kaltgesättigter, wäßriger, schwefliger Säure auf dem Wasserbade erwärmt. Ist alles gelöst, so setzt man noch 20 ccm Säurelösung zu und läßt leicht verschlossen drei Stunden lang auf dem Wasserbade stehen. Es beginnt dann bereits die Abscheidung von Krystallen, die durch Abkühlung vervollständigt wird. 0.5 g (beim Stehen über Nacht noch 0.1 g).

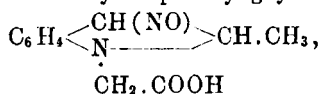
Das auf dem Wasserbad getrocknete Produkt wird dann mit 50 ccm siedendem Xylol ausgekocht und von etwas rotgefärbter ungelöster Substanz heiß filtriert. Aus der Xylol-Lösung fallen dann 0.3–0.4 g ganz schwach gefärbte Krystalle, die bei 176–177° schmelzen und mit *o*-Aldehydo-phenylglycin identisch sind. In gleicher Weise kann man den Aldehyd auch aus dem oben beschriebenen Anhydro-formaldehydo-phenylglycinamid-*o*-aldoxim erhalten.

Anhydro-acetaldehydo-phenylglycinamid-*o*-aldoxim,



Man kann diesen Körper, allerdings in schlechterer Ausbeute, in gleicher Weise wie das Formaldehydderivat erhalten. 0.5 g des Oxims des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids werden mit 4 g Acetaldehyd und 10 ccm Wasser im Wasserbade für etwa 10 Minuten erhitzt. Es entweicht viel Aldehyd und ein großer Teil des Amids bleibt ungelöst. Man filtriert und läßt das Filtrat einige Stunden im Eis. Erst dann krystallisiert das Additionsprodukt. 0.2 g. Es schmilzt gegen 233°, wurde aber nicht weiter untersucht, da eine andere Methode, die beim Formaldehyd nicht anwendbar ist, glatter zum

Anhydro-acetaldehydo-phenylglycin-*o*-aldoxim,



führt. 2 g des Oxims des *o*-Aldehydo-phenylglycins werden in 10 ccm Acetaldehyd (Kahlbaum) gelöst, sofort filtriert und die Krystallisation durch Reiben mit dem Glasstab eingeleitet. Nach 10 Minuten ist diese

größtenteils beendet. Man versetzt mit 30 ccm Wasser, saugt ab, wäscht mit wenig Wasser und trocknet auf dem Wasserbade. 1.4 g. Aus 50 ccm Alkohol krystallisiert der Körper in kleinen, vier- oder sechseitigen Tafeln: 0.9 g, die gegen 190° unter Aufschäumen schmelzen. Zur Analyse wird dies Produkt im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

0.2162 g Sbst.: 0.4740 g CO₂, 0.1098 g H₂O. — 0.1214 g Sbst.: 13.3 ccm N (18.5°, 770 mm).

C₁₁H₁₂O₃N₂ (220.12). Ber. C 59.97, H 5.50, N 12.73.
Gef. » 59.79, » 5.68, » 12.85.

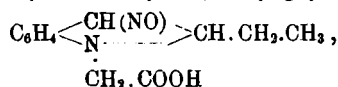
Der Körper ist von gleicher Farbnuance wie der Formaldehydkörper. Er ist etwas löslich in heißem Chloroform, Amylacetat und Xylol, sehr wenig in Äther. Von viel heißem Wasser wird er ziemlich leicht und von kalter Bicarbonatlösung sehr leicht gelöst.

Das gleiche Produkt erhält man, wenn statt Acetaldehyd der billigere Paraldehyd angewendet wird. 0.5 g Oxim des *o*-Aldehydophenyl-glycins werden in 6 ccm Paraldehyd gelöst, filtriert und nach einigen Stunden die Krystalle abgesaugt und mit Petroläther gewaschen, 0.45 g. Nach dem Umlösen aus Alkohol schmelzen sie gegen 190° unter Aufschäumen. Ihre Identität wurde durch eine Stickstoffbestimmung kontrolliert.

0.1272 g Sbst.: 13.7 ccm N (19°, 771 mm).

C₁₁H₁₂O₃N₂ (220.12). Ber. N 12.73. Gef. N 12.6.

Anhydro-propionaldehyd-phenylglycin-*o*-aldoxim,



wurde erhalten aus 1.5 g Oxim des *o*-Aldehyd-phenylglycins, gelöst in 7 ccm Propylaldehyd und Stehenlassen der Lösung während 14 Stunden. Die Lösung wird mit Äther gefällt und die abgesaugte, pulverige Masse, 0.6 g, in 20 ccm siedendem Alkohol eingetragen und sofort gekühlt. (Es hat den Anschein, als ob der Alkohol schon beim Umlösen auf dieses und einige höhere Glieder der Reihe verändernd wirkt, so daß das Umlösen mit Vorsicht geschehen muß.) Das analysierte Produkt bildete derbe, prismatische Krystalle, die bei 175° unter Aufschäumen schmolzen und beim Trocknen im Vakuum über P₂O₅ bei 100° nicht mehr an Gewicht verloren. Der Körper ist ebenfalls intensiv gelb gefärbt.

0.1179 g Sbst.: 12.2 ccm N (15°, 751 mm).

C₁₂H₁₄O₃N₂. Ber. N 11.97. Gef. N 11.99.

Kondensationsprodukt mit Glyoxal, $C_{11}H_{11}O_3N_3^1$).

20 g Glyoxal-natriumbisulfid werden mit 150 ccm *n*-Schwefelsäure etwa 10 Minuten lang gekocht. Es ist dann die Hauptmenge schwefeliger Säure entfernt und man gibt in die siedende Lösung 4 g Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids und kocht, bis fast alles gelöst ist, filtriert schnell in der Hitze und kühlt sofort in Eis ab. Die fallenden Krystalle werden gesammelt, gewaschen, mit wenig Wasser, dann Alkohol und schließlich Petroläther, und auf dem Wasserbade getrocknet. Ausbeute 3 g. 1 g dieses Produktes wird mit 70–80 ccm Wasser heiß gelöst und langsam erkalten gelassen. Es fallen dann zunächst beiderseits zugespitzte, sechseckige Säulen aus. Ist diese Abscheidung beendet, so kann man noch warm abdekantieren und beobachtet dann in der Flüssigkeit eine reichliche Abscheidung feiner Nadeln. Die abgesaugte, mit Alkohol und Petroläther gewaschene Substanz schmilzt beim Trocknen auf dem Wasserbade, erstarrt aber bald wieder und bildet nun derbe Säulchen der gleichen Form, wie sie sich zuerst aus der Mutterlauge abschieden. Das so bereitete Produkt verliert im Vakuum bei 100° über P_2O_5 nicht mehr an Gewicht und wird zur Analyse verwendet.

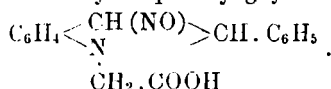
0.1492 g Sbst.: 0.3078 g CO_2 , 0.0660 g H_2O . — 0.1683 g Sbst.: 25.3 ccm N (18.5°, 770.5 mm).

$C_{11}H_{11}O_3N_3$ (233.19). Ber. C 56.62, H 4.76, N 18.03.

Gef. » 56.26, » 4.95, » 17.6.

Die Substanz ist ebenso wie die andern Vertreter der Reihe intensiv gelb gefärbt, allerdings mit einem Stich ins Rötliche. Beim Erhitzen verfärbt sie sich gegen 205° und wird bald völlig schwarz, um dann je nach Art des Erhitzens sich zwischen 218° und 225° unter Aufbrausen spontan zu zersetzen. Sie ist ziemlich löslich in heißem Wasser, wenig in Alkohol und andern organischen Lösungsmitteln. Sie löst sich in konzentrierter H_2SO_4 .

Anhydro-benzaldehydo-phenylglycin-*o*-aldoxim,



1.5 g Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycins werden mit 12 ccm reinem Benzaldehyd (Kahlbaum) übergossen und 18 Stunden bei Zimmer-

¹⁾ Der Körper entsteht nach der Gleichung $C_9H_9O_2N_3 + C_2H_2O_2 - H_2O = C_{11}H_{11}O_3N_3$; es kann daher an seiner Zugehörigkeit zu dieser Klasse von Verbindungen kein Zweifel sein. Zur Aufstellung einer Konstitutionsformel bedarf es indes noch weiterer Untersuchung. Es hat den Anschein, als ob die zweite Aldehydgruppe und auch die Amidgruppe in Reaktion getreten sind. Jedenfalls läßt sich erstere nicht ohne weiteres nachweisen und letztere nicht ohne anderweitige Veränderungen im Molekül abspalten.

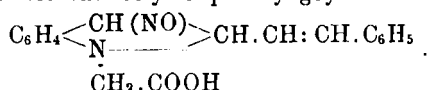
temperatur verschlossen aufbewahrt. Das Gefäß ist dann mit schönen, derben Krystallen gefüllt, die abgesaugt, erst mit Benzaldehyd, dann mit Äther und dann mit Petroläther gewaschen werden. Ausbeute 2 g. Man kann unter erheblichem Verlust durch Eintragen in siedenden Alkohol und sofortiges Abkühlen umlösen und erhält dabei kleine, zu Sternchen vereinte, lanzettförmige Krystalle, die unter Aufschäumen gegen 204—205° schmelzen und von intensiv gelber Farbe sind, und zwar ohne daß die Nuance durch den Hinzutritt des Benzolringes verändert wäre. Zur Analyse ward im Vakuum bei 100° und über P₂O₅ getrocknet.

0.1071 g Sbst.: 9.1 ccm N (15°, 751 mm).

C₁₆H₁₄O₃N₂ (282.13). Ber. N 9.93. Gef. N 9.85.

Viel heißes Wasser nimmt nur wenig von der Substanz auf, noch weniger lösen Xylol und Amylacetat. Äther löst so gut wie gar nicht, dagegen Bicarbonatlösung sofort.

Anhydro-zimtaldehydo-phenylglycin-*o*-aldoxim,



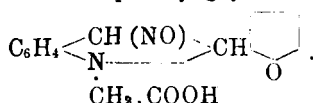
1 g Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycins wird in 6 ccm Zimtaldehyd gelöst und einige Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Der Krystallbrei wird mit Äther versetzt, abgesaugt und zur Reinigung aus 20 ccm Alkohol umgelöst, 0.6 g. Der Körper ist fast von gleicher gelber Farbe wie die übrigen; er krystallisiert in derben, strahlig verwachsenen Spießen, die bei 166—167° unter Aufschäumen schmelzen. Zur Analyse ward bei 100° im Vakuum über P₂O₅ getrocknet.

0.1569 g Sbst.: 12.2 ccm N (15°, 752 mm).

C₁₈H₁₆O₃N₂ (308.15). Ber. N 9.09. Gef. N 9.02.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen ist das Produkt dem Benzaldehydderivat sehr ähnlich.

Anhydro-furfurolo-phenylglycin-*o*-aldoxim,



1.5 g Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycins werden in 8 ccm Furfurolo gelöst und 24 Stunden verschlossen aufbewahrt. Die Krystalle werden abgesaugt und mit Äther und Petroläther gewaschen. Ausbeute 2 g. Zur Analyse diente das groß krystallisierte Rohprodukt, da es

den Anschein hatte, daß durch das Umlösen der Körper unvorteilhaft verändert wurde. Es ward im Vakuum über P_2O_5 bei 100° bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

0.1429 g Sbst.: 12.9 ccm N (17.5° , 763 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 10.3. Gef. N 10.52.

Das Rohprodukt schmilzt gegen 190° , das aus Methylalkohol umgelöste Produkt bei $195-197^\circ$ unter lebhafter Zersetzung; es bildet kleine, vierseitige, schiefe abgeschnittene Platten. Von viel heißem Wasser, Äthylalkohol oder Amylalkohol wird der Körper aufgenommen, sehr wenig oder gar nicht von Xylol oder Äther.

London W., Davy-Faraday Laboratory Royal Institution, 21 Albemarle Str.

54. Wilhelm Gluud: Notiz über die Bromierung von *o*-Nitro-toluol und über das *o*-Nitrobenzyl-pyridiniumchlorid.

(Eingegangen am 4. März 1915.)

Infolge der Erfahrung, daß bei der Wirkung von Brom auf *o*-Nitro-toluol Dibrom-anthranilsäure entsteht, scheinen Versuche, um auf gleichem Wege zu Brom-nitro-toluolen zu gelangen, nicht mehr in die Literatur übergegangen zu sein, trotzdem die Darstellung von Chlor-nitro-toluolen aus Chlor und *o*-Nitro-toluol schon lange bekannt ist. — Demgegenüber ist es wert, festzustellen, daß die Bromierung des *o*-Nitrotoluols zu Brom-nitro-toluolen durchaus der normale Verlauf ist, und daß die Anthranilsäurebildung durchaus nicht mit der Wirkung des Broms verknüpft, sondern eine nur durch die speziellen Reaktionsbedingungen ausgelöste Erscheinung ist.

Im Folgenden ist nun die Bromierung des *o*-Nitrotoluols zu Brom-nitrotoluol in aller Kürze beschrieben und einige Erfahrungen mit dem erhaltenen Produkt mitgeteilt.

Während Chlor, wie Janson¹⁾ fand, direkt auf *o*-Nitrotoluol wirkt unter Bildung einer Mischung von Chlor-nitro-toluolen, bedarf das Brom zweckmäßig eines Katalysators. Schwefel scheint hierbei nicht brauchbar zu sein, sondern mag vielmehr, wie gefunden wurde, mit Vorteil für die Darstellung von Dibrom-anthranilsäure und der ihrer Entstehung voraufgehenden Zwischenprodukte verwandt werden, wobei

¹⁾ Janson, D. R.-P. 107501; C. 1900, I, 1110. — Cohn, M. 22, 482 [1901]; C. 1901, II, 581.