

lösliche Bestandteil aus und kann abgesaugt werden. Der Schmelzpunkt wurde in Übereinstimmung mit einer älteren Literaturangabe¹⁾ bei 250° gefunden.

Der Äthylester bildet sich, wenn man bei der Darstellung des *o*-Aminophenyl-essigsäure-äthylesters das Natriumsalz in ungereinigtem Zustande verestert. Er scheidet sich dann beim Abstumpfen der stark salzsauren Lösung aus, wird abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält ihn so in schwach rötlich gelben Nadeln vom Schmp. 69°.

0.1610 g Sbst.: 0.3840 g CO₂, 0.0865 g H₂O. — 0.1547 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 735 mm).

C₂₀H₂₃O₅N₂. Ber. C 64.86, H 5.95, N 7.57.
Gef. » 65.05, » 6.01, » 7.77.

Der Methylester wird analog bei der Darstellung des *o*-Aminophenyl-essigsäure-methylesters erhalten und krystallisiert aus Alkohol in gelbroten Nadeln vom Schmp. 114° (die aber schon wesentlich früher zu sintern beginnen).

0.1499 g Sbst.: 10.3 ccm N (18°, 757 mm).

C₁₈H₁₈O₅N₂. Ber. N 8 19, Gef. N 8.05.

Beide Ester sind sehr lichtempfindlich, es ist daher ratsam, sie schon bei ihrer Darstellung gegen Tageslicht zu schützen.

Tübingen, im Dezember 1921, Chem. Univers.-Laboratorium.

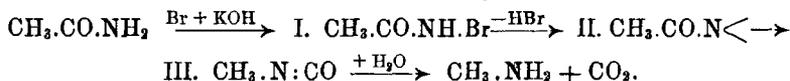
107. Ernst Beckmann und Erich Correns: Zum Hofmannschen Abbau der Säure-amide in Amine.

(Unter Mitwirkung von Otto Liesche.)

[Mitteilung aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 18. Februar 1922.)

Man stellt sich heute den Hofmannschen Abbau der Säure-amide in Amine durch Brom und Kalilauge folgendermaßen vor:



In dem Säure-amid tritt zunächst Brom an die Stelle des einen Wasserstoffatoms der Amidgruppe, und der austretende Bromwasserstoff wird durch Kalilauge gebunden. Durch erneuten Zusatz von starker Kalilauge wird nochmals Bromwasserstoff abgespalten, und das entstehende, nicht existenzfähige Molekül CH₃.CO.N< lagert sich

¹⁾ B. 41, 3924 [1908].

in das entsprechende Isocyanat um, das in der KOH-Lösung unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von CO_2 in das Amin übergeht.

Diese Deutung des Reaktionsverlaufes stammt in ihrem Grundgedanken — dem Weg über das Isocyanat — schon von A. W. v. Hofmann¹⁾ selbst, denn schon er nahm bei der Reaktion deutlich den typischen Isocyanat-Geruch wahr. Auch wir haben denselben wahrgenommen. Experimentell isoliert ist nur das erste bromhaltige Zwischenprodukt, das ebenfalls auch schon v. Hofmann in seiner ersten Arbeit beschreibt und aus dem er mit Silbercarbonat Ströme der gasförmigen Isocyanate herstellen konnte, die er in Ammoniak auffing und als substituierte Harnstoffe nachwies. Für die bromfreien Zwischenprodukte II. und III. sind außer dem eben erwähnten die Analogieversuche mit Aziden von G. Schroeter²⁾ anzuführen, die zeigen, daß ein Säure-azid quantitativ in das Isocyanat und Stickstoff zerfällt. Zwischen II. und III. findet also eine Umlagerung statt; es wandert ein Radikal, nämlich CH_2 , von dem C- zum N-Atom. Nun wurde schon von C. Gräbe und S. Rostovzeff³⁾ und später von Schroeter darauf hingewiesen, daß es sich hier um einen Vorgang genau wie bei der Beckmannschen Umlagerung handele.

Ein Beweis dieses Analogieschlusses erschien mit Hilfe eines bestimmt dirigierenden Substituenten im Phenylrest eines aromatischen Säure-amides möglich, wenn es gelang, zu zeigen, daß die Substitutionsregeln im Benzolring bei dem Hofmannschen Abbau ebenso wenig wie bei der Beckmannschen Umlagerung gelten. Montagne⁴⁾ hat folgende nach ihm benannte Phenylregel für intramolekulare Umlagerungen aufgestellt: Wenn eine intramolekulare Umlagerung stattfindet, so steht der Substituent nach und vor dieser Wanderung an der gleichen Stelle.

Die Umkehrung ist auch richtig und wäre wie folgt zu fassen: Gelten während einer Reaktion die bekannten eindeutigen Direktionsregeln eines Substituenten in bezug auf eine zweite, schon im Benzolring vorher besetzte Stelle nicht, so hat eine Umlagerung im Sinne der Beckmannschen, d. h. eine einfache Radikalwanderung unter Erhaltung der Bindestelle stattgefunden.

Es wurde *m*-Brom-benzamid der Hofmannschen Reaktion unterworfen. Das Brom steht also in *meta*-Stellung, dirigiert aber bekanntlich scharf und fast ausschließlich nach *ortho*- oder *para*-Stellung,

1) B. 15, 410 [1882].

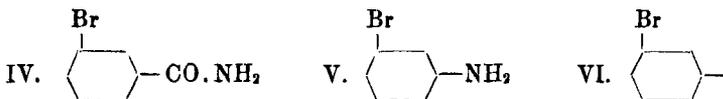
2) B. 42, 2336, 3356 [1909].

3) B. 35, 2747 [1902].

4) B. 51, 1479 [1918].

während *m*-Bromderivate nur in seltenen Fällen und dann in außerordentlich geringer Ausbeute festgestellt worden sind¹⁾.

Es war also zu unterscheiden, ob aus dem Ausgangsprodukt (IV.) das *meta*-Brom-anilin (V.) oder die entspr. *ortho*-Verbindung bzw. *para*-Verbindung erhalten würde.



Beschreibung der Versuche.

Das *m*-Brom-benzamid wurde aus *m* Brom-benzoesäure gewonnen; diese wurde zuerst mit PCl_5 chloriert und dann das Säure-chlorid mit Ammoniumcarbonat in das Säure-amid übergeführt. Es krystallisierte aus Alkohol in Platten sehr gut aus und schmolz einheitlich bei dem Literaturwert von 151° .

12 g *m*-Brom-benzamid wurden mit einer Lösung von 10.2 g KOH und 10.8 g Brom in 100 ccm Wasser übergossen und das Gemisch (ein wenig Bodenkörper blieb immer übrig) in 14.4 g KOH und 25 g Wasser eingetragen; etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. wurde die Temperatur in einem Wasserbade auf $70-75^\circ$ erhalten. Darauf wurde die entstandene Base mit Wasserdampf übergetrieben, ausgeäthert, mit Calciumchlorid getrocknet und dann der Äther abgedunstet. Im Kolben verbleibt bei der Wasserdampf-Destillation ein krystallinischer Rückstand, der nicht näher untersucht wurde. Die Rohsubstanz des entstandenen Brom-anilins war durch Eis-Kochsalz-Mischung nicht zum Krystallisieren zu bringen. Das Rohprodukt (8.9 g = 87% der Theorie) ließ sich glatt ohne Zersetzung destillieren und ging bei 250° über. So war die Möglichkeit, daß *p*-Brom-anilin entstanden ist, ausgeschlossen, da sich dies beim Destillieren zersetzt²⁾. Das *o*- und das *m*-Brom-anilin sieden aber beide bei 250° .

Deshalb wurde zur Identifizierung die Acetverbindung hergestellt. Die gesamte Rohsubstanz wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst, 7 g Essigsäure-anhydrid hinzugefügt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten muß sofort mit Natriumcarbonat neutralisiert werden, nur so erhält man einen Krystallkuchen, der bei 70° schmilzt; wenn man erst mit Wasser verdünnt und dann neutralisiert, entstehen immer nur Schmierer, die durch kein Mittel mehr zum Krystallisieren zu bringen sind. Ausbeute an Acetverbindung 11.1 g (86%). Der Kuchen, aus wäßrigem Alkohol zweimal umkrystallisiert, ergab einen scharfen Schmp. von $87-88^\circ$.

¹⁾ A. F. Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, S. 59ff und S. 193.

²⁾ R. Fittig und E. Büchner, A. 188, 23 [1877].

m-Brom-anilin ergibt eine Acetverbindung vom Schmp. 87,5°; die Acetverbindung des *o*-Brom-anilins schmilzt bei 99°.

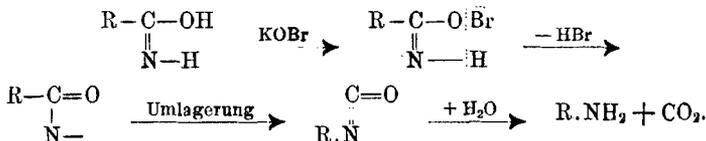
Es ist somit der Beweis erbracht, daß beim Abbau des *m*-Brom-benzamids zu Brom-anilin die *meta*-Stellung des Broms erhalten geblieben ist. Ein Parallelversuch mit *p*-Brom-benzamid gab in guter Ausbeute *p*-Brom-anilin, das ebenfalls durch die Acetverbindung vom Schmp. 168° identifiziert wurde.

Bei der Reaktion muß also eine Umlagerung stattgefunden haben, die ja nur zwischen dem II. und dem III. Zwischenprodukt gedacht werden kann. Sicher geht aus diesem Versuch hervor, daß während des Hofmannschen Abbaus die Verschiebung des Radikals von dem C- zum N-Atom nach demselben Mechanismus wie bei der Beckmannschen Umlagerung geschieht. In einer Phase der Reaktion findet eine Wanderung der Gruppe VI. an den Stickstoff statt, wobei die Bindestelle in *meta*-Stellung erhalten bleibt. Durch einfache Wasserstoff-Verschiebung am Ring könnten die bevorzugten *ortho*- oder *para*-Verbindungen entstehen. Daß dies nicht geschieht, deutet darauf hin, daß schon vor der Umlagerung eine nahe Beziehung — etwa eine schwache Nebenbindung — zwischen dem Stickstoff- und dem *m*-Kohlenstoffatom des Phenylrestes besteht.

Trotz des so festgestellten gleichartigen Verlaufes wird man die Beckmannsche Umlagerung nicht als einen Spezialfall der Hofmannschen »Umlagerung« bezeichnen, wie dies in der letzten Zeit verschiedentlich getan worden ist. Die Hofmannsche Reaktion ist vielmehr als Ganzes genommen ein Abbau, in deren Verlauf eine intramolekulare Umlagerung in Analogie zur Beckmannschen Umlagerung stattfindet.

Ob dabei nach Schroeter¹⁾ intermediär monovalenter Stickstoff entsteht oder es sich um eine Nitriloxyd-Form nach Wieland²⁾ handelt, ist durch den Versuch allerdings nicht entschieden.

Zur Veranschaulichung der während der Reaktion stattfindenden Umlagerung kann man den Abbau so darstellen, daß man dem Säure-amid in Gegenwart der starken Natronlauge eine »Enol«-Formel zuerteilt und die angenommene Nebenvalenz durch eine punktierte Linie markiert:



Berlin-Dahlem, den 17. Februar 1922.

¹⁾ B. 42, 2336, 3356 [1909]; 44, 1201 [1911].

²⁾ B. 40, 1667 [1907]; 42, 803, 816, 4207 [1909].