

γ -Oxy-pyridin- β -sulfonsäure.

1 g γ -Amino-pyridin- β -sulfonsäure wurde in der oben beschriebenen Weise diazotiert, die Diazolösung durch Zufügen von Eis verdünnt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis die anfänglich ziemlich lebhaft entwickelte Stickstoff-Entwicklung nachließ. Nun wurde die Flüssigkeit wiederholt mit Wasser stark eingedampft und so die Hauptmenge der Salpetersäure verjagt. Beim Eindunsten im Exsiccator hinterließ diese Lösung die gesuchte Oxy-sulfonsäure in kleinen, farblosen Krystallen, die aus Wasser umkrystallisiert wurden. Ausbeute 0.3 g.

0.1248 g Sbst.: 0.1575 g CO₂, 0.0382 g H₂O, 0.1655 g BaSO₄. — 0.2281 g Sbst.: 16.5 ccm N (17°, 758 mm).

C₅H₅O₄NS. Ber. C 34.27, H 2.88, N 8.00, S 18.32. Gef. C 34.42, H 3.42, N 8.47, S 18.22.

Die γ -Oxy-pyridin- β -sulfonsäure schmilzt bei 265°; sie ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol; beim Eindampfen der wäßrigen Lösung zersetzt sie sich teilweise.

Bei der Sulfurierung des γ -Oxy-pyridins entstand dieselbe Säure; sie wurde auf folgende Weise erhalten:

6 g γ -Oxy-pyridin wurden mit 20 g konz. und 10 Tropfen rauchender Schwefelsäure 6 Stdn. auf 220° erhitzt, die Masse noch warm in 150 ccm Wasser gegossen und mit Bariumhydroxyd genau neutralisiert. Das Filtrat vom Bariumsulfat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, mit wenig Wasser aufgenommen und mit Alkohol das Bariumsalz der Sulfonsäure gefällt. Dies krystallisierte in gelblichen Prismen, die 4 Mol. Krystallwasser enthielten; die Ausbeute war ziemlich gut. Durch Ausfällen des Bariums mit der eben nötigen Menge Schwefelsäure ließ sich daraus die γ -Oxy-pyridin- β -sulfonsäure in mäßiger Ausbeute gewinnen; sie war vollkommen identisch mit der aus γ -Oxy-pyridin- β -sulfonsäure erhaltenen.

0.2044 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 755 mm). — C₅H₅O₄NS. Ber. N 8.00. Gef. N 7.85.

405. Eug. Bamberger: Über einige (teilweise berichtende) Angaben aus Dissertationen und anderen Literaturstellen.

(Eingegangen am 17. Oktober 1924.)

I. (γ -Phenyl-acryl)-*N*-phenylnitron (Zimtaldoxim-*N*-phenyläther), C₆H₅.N(:O):CH.CH:CH.C₆H₅.

Die Reduktion des von Weitnauer und mir¹⁾ beschriebenen Kondensationsprodukts aus Phenyl-hydroxylamin und Zimtaldehyd ist von meinen Schülern E. Hindermann flüchtig²⁾, später gründlicher und in größerem Maßstab von dem leider früh verstorbenen H. Weitnauer³⁾ studiert worden. Weitnauer erhielt unter Anwendung von Natriumamalgam und Alkohol aus 180 g Nitron folgende Stoffe: 1. 34 g einer flüssigen, sekundären Base C₁₆H₁₇N, 2. 1.46 g einer starren „sekundären Base C₁₆H₁₇ON“, 3. 11.5 g Anilin, 4. 5.7 g Benzidin, 5. über 1 g Diphenylin (roh, geschätzt),

¹⁾ B. 55, 3380 [1922], „Umwandlung des Phenyl-hydroxylamins in Chinolin-Basen“.

²⁾ „Zur Kenntnis des β -Phenyl-hydroxylamins.“ Zürich 1897. Gedruckt in Basel.

³⁾ „Zur Kenntnis des β -Phenyl-hydroxylamins und des *o*-Amino-benzaldehyds.“ Zürich 1904.

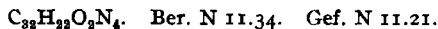
6. vermutlich *p*-Amino-diphenylamin (sehr wenig, Reaktionen). Die Trennung der Reduktionsprodukte ist in der Dissertation genau beschrieben. Nicht-basische Stoffe wurden nicht untersucht. Die Ausbeuten sind wegen überreichlicher Harzbildung gering.

Bei Anwendung von Natrium und Alkohol aus 30 g Nitron: 1. 3.2 g Chlorhydrat der Base $C_{15}H_{17}N$, 2. 2.1 g der „Base $C_{15}H_{17}ON$ “, 3. 0.35 g Benzidin, 4. 2.5 g Azobenzol. Das schon von Hindermann nachgewiesene Anilin sowie eine Reihe anderer Verbindungen wurden in diesem Fall nicht identifiziert. Wiederum sehr viel Harz⁴⁾.

Bertzidin und Diphenylin sind wahrscheinlich Produkte der Spaltung des Nitrons in seine Erzeuger, Zimtaldehyd und Phenyl-hydroxylamin, von denen letzteres durch das alkohol. Natron⁵⁾ zu Azobenzol anhydriert wird. Das Azobenzol wird teilweise zu Hydrazobenzol reduziert und dieses durch die bei der Aufarbeitung benutzte Salzsäure zu den beiden Diphenylbasen umgelagert.

Benzidin: Schmp. 128—128.5⁰⁰); Benzylidenabkömmling, Schmp. 237—238⁰; beide identifiziert mit synthetischen Präparaten. Diphenylin: Die rohe, ölige Base wurde in das Diazoniumsalz und dies in den entsprechenden β -Naphtholfarbstoff übergeführt, den man mit einem aus notorischem Diphenylin dargestellten Präparat direkt verglich. Schmelzpunkt beider nach der Krystallisation aus Benzol konstant 260—262⁰ (Vorbad 230⁰), ebenso die Mischung.

Analyse des Farbstoffs aus dem Nitron:

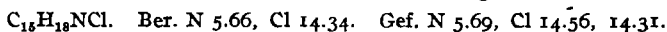


Die sekundäre flüssige Base $C_{15}H_{17}N$

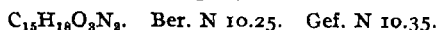
ist (fast) farblos, stark lichtbrechend, riecht etwas zimtartig, an zerriebene Holunderblätter erinnernd, löst sich leicht in den üblichen organischen Mitteln und ist ein wenig mit Wasserdampf flüchtig. $d = 1.034$ (17⁰). Brechungsindex $n_D = 1.59191$ (19.4⁰). Sdp.₈ 190—190.5⁰.

$C_{15}H_{17}N$. Ber. C 85.31, H 8.05, N 6.63. Gef. C 85.21, 85.22, H 8.03, 8.04, N 6.65, 6.63.

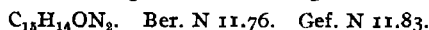
Chlorhydrat: Fischeschuppenartig glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 169—170⁰ (Vorbad 150⁰; gegen 160⁰ Sintern). In kaltem Wasser recht schwer löslich; löst sich beim Erwärmen infolge von Dissoziation nur teilweise, sogleich nach Zusatz von wenig Salzsäure; krystallisiert aus der sauren Lösung reichlich beim Abkühlen.



Nitrat: Von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie das Chlorid, daher auch leicht abscheidbar. Erscheint aus salpetersäure-haltigem Wasser beim Erkalten in farblosen, glasglänzenden Nadeln. Schmp. 171⁰.



Das Nitrosamin — ein schwach gelbliches Öl — zeigt Liebermanns Reaktion typisch.

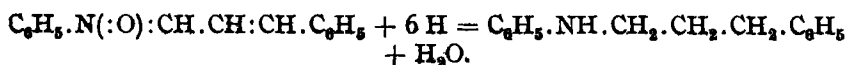


Zusammensetzung, Eigenschaften und Entstehungsweise lassen keinen Zweifel, daß die Base das noch unbekanntes *N*-(γ -Phenyl-propyl)-anilin ist:

⁴⁾ Die Ausbeuten sind so unbefriedigend, weil Natriumalkoholat auf das Nitron verharzend wirkt, Bigiavi und Morri, G. 54, II 105 [1924].

⁵⁾ B. 33, 274 [1900]. Nachtrag: Bei dem dort angeführten Versuch (Ph.NH.OH + alkoholf. KOH) entsteht außer Azobenzol auch sehr wenig Azoxybenzol und Anilin.

⁶⁾ Alle Weitnauerschen Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.



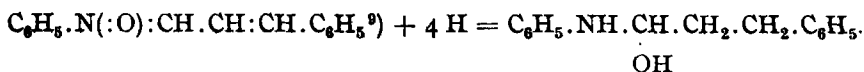
In analoger Weise wird Phenyl-*N*-phenylnitron, $\text{PhN}(\text{:O})\text{:CH}\cdot\text{Ph}$, zu *N*-Benzyl-anilin' reduziert (s. S. 2085).

Die starre, sekundäre Base $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}$.

„Fast“ farblose, glänzende, sehr wenig in Wasser lösliche Nadeln vom Schmp. 90—91⁷⁾. In Äther nicht leicht, in kaltem Ligroin sehr schwer löslich.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}$. Ber. C 79.29, H 7.49, N 6.17. Gef. ⁸⁾ C 79.04, 79.2, H 7.78, 7.72, N 6.8, 6.3.

Die Entstehung aus dem Nitron wird von Hindermann und Weitnauer durch die Gleichung wiedergegeben:



Da ich seit langem Bedenken¹⁰⁾ gegen diese Strukturformel mit der Atomgruppe $\text{Ph}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{OH})$ hegte, ließ ich 1919 im Züricher Universitätslaboratorium eine Mikroanalyse ausführen, deren Zahlen (C 79.74, H 6.86) besser zu $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ON}$ als zu $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}$ stimmen. Ich vermutete damals, daß das Anilid der Hydrozimtsäure vorliegt (dessen Schmp. zu 92° angegeben wird¹¹⁾), daß also bei der Reduktion des Nitrons eine Isomerisation stattfindet: $\text{NO}\cdot\text{CH} - \text{N}:\text{C}(\text{OH})$ bzw. $\text{NH}\cdot\text{CO}$ (Beckmannsche Umlagerung). Mit dieser Vermutung stand indes Hindermanns und Weitnauers Angabe in schroffem Widerspruch, daß sich „ $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}$ “ glatt in verd. Salzsäure löst“. Längst nicht mehr zu experimenteller Tätigkeit imstande, wandte ich mich 1923 mit der Bitte, den Widerspruch aufzuklären, an Prof. Angeli, da die vorliegende Frage seine Ansichten über die Formeln der *N*-Aldoximäther (Nitron) nahe berührt. Daraufhin stellten seine Schüler Bigiavi und Morri das Anilid der Hydrozimtsäure synthetisch dar (Schmp. 98°)¹²⁾. Sie glauben¹³⁾, es sei identisch mit der Base „ $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}$ “ von Weitnauer; der direkte Vergleich des mir von diesem hinterlassenen Originalpräparats (das nach einmaliger Krystallisation rein weiß war) mit einer von Dr. Bigiavi gütigst übersandten Probe von Hydrozimtanilid überzeugte mich jedoch von der Nicht-Identität:

| | | | |
|---------------------------------------|---|--|---|
| 1) Hydrozimtanilid Schmp. 95—95.7° | } Alle 3 im gleichen Bad äußerst langsam erhitzt | Bei allen kurz vor dem Schmel- zen Er- weichung | 2) löst sich, in Wasser suspendiert, auf Zusatz eines Tropfens verd. Salz- säure sofort auf und fällt bei Zugabe von Lauge (anscheinend) unverändert wieder aus. Bei 1) unter gleichen Be- dingungen keine sichtbare Änderung. |
| 2) Weitnauers Base Schmp. 88.5—89° | | | |
| 3) Gemisch Schmp. 68.5—70.5° | | | |

⁷⁾ Weitnauer, Dissertat., S. 63.

⁸⁾ Die zuerst stehenden Zahlen sind von Hindermann (Dissertat., S. 114), die zweiten von Weitnauer (Dissertat., S. 63) gefunden.

⁹⁾ In den Dissertationen ist die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}\cdot\text{CH}\text{:CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ benutzt —

entsprechend der damals unbestrittenen Auffassung der *N*-Aldoximäther, die später von Angeli durch eine andere ersetzt wurde; vergl. Fußnote 17.

¹⁰⁾ weshalb ich in der Mitteilung über das Nitron (B. 55, 3380 [1922]) sein Verhalten bei der Reduktion nicht erwähnte.

¹¹⁾ B. 25, 747 [1892].

¹²⁾ G. 54, II 99 [1924].

¹³⁾ ibid., 102, 103.

Ich kann also die Angaben meiner Schüler bestätigen. In bezug auf die prozentuale Zusammensetzung hat diese Bestätigung Dr. Bigiavi selbst erbracht, indem er auf meine Bitte ein ihm von mir übersandtes (und nochmals umkrystallisiertes) Originalpräparat der Weitnauerschen Base mit folgendem Ergebnis analysierte:

0.2325 g Sbst.: 0.6762 g CO₂, 0.1616 g H₂O.

C₁₈H₁₇ON. Ber. C 79.29, H 7.49. Gef. C 79.35, H 7.78.

Es wäre zu wünschen, daß die Versuche zur Aufklärung der fraglichen Base von anderer Seite wieder aufgenommen werden¹⁴⁾.

II. Phenyl-*N*-phenylnitron (*N*-Phenyläther des Benzaloxims), C₆H₅.N(:O):CH.C₆H₅.

Barsilowski¹⁵⁾ erhielt aus Azobenzol und Benzaldehyd Krystalle vom Schmp. 163—164^o, denen er die Formel Ph.N—CH.Ph beilegt — die-

selbe Formel, die ich obigem Nitron¹⁶⁾ zu jener Zeit gab, als die *N*-Äther der Aldoxime noch nicht nach Angeli, sondern nach Behrend-Beckmann als Ringgebilde¹⁷⁾ aufgefaßt wurden. Eine i. J. 1894 mit meinem Privatassistent Dr. Berlé ausgeführte Wiederholung von Barsilowskis Versuch ergab, daß die vermeintlich neue Verbindung Benzanilid¹⁸⁾ ist.

Früheren Angaben über das Nitron¹⁶⁾ füge ich hinzu, daß es, wie ich ebenfalls i. J. 1894 mit Dr. Berlé feststellte, durch Natrium und Alkohol zu *N*-Benzyl-anilin¹⁹⁾ reduziert wird, wobei offenbar das später von Angeli, Alessandri und Agazzi²⁰⁾ bei der Reduktion des Nitrons (mit Zink und Salmiak) isolierte Benzal-anilin die Rolle des Vermittlers spielt:



Wir ließen die absolut-alkoholische Lösung von 2 g Nitron zu 2.8 g Natrium fließen, kochten bis zum Verschwinden des Metalls, gossen in Wasser, zogen die von braunen Flocken filtrierte Lösung mit Äther aus und schüttelten das Extrakt mit verd. Salzsäure. Die sich abscheidenden Nadeln schmolzen nach dem Umlösen aus salzsäure-haltigem Wasser bei 195—197^o, Kahlbaum-

¹⁴⁾ Bei dieser Gelegenheit trage ich nach — veranlaßt durch eine Bemerkung von Bigiavi, R. A. L. [5] 32, 2. Sem., Fasc. 5—6, 170 [1923, daß B. 33, 1959 [1900], Z. 9 von oben (von mir oder vom Setzer?) zwischen „sich“ und „vortrefflich“ offenbar das Wort „bisweilen“ ausgelassen ist. Ich habe ja betont (l. c., S. 1958, unten), daß „schon nach Zusatz weniger Tropfen 1-proz. KMnO₄-Lösung (bei Verwendung einer Messerspitze von Iso-*o*-oxyazoxybenzol) die violette Farbe minutenlang bestehen bleibt“, konnte daher die Bildung von Isodiazotaten *nicht allgemein* zur Diagnose von Oxyazoxybenzolen empfehlen.

¹⁵⁾ H. 23, 47 [1891]. ¹⁶⁾ B. 27, 1556 [1894].

¹⁷⁾ Über meine Stellungnahme zu Angelis Formeln s. B. 52, 1094, Note 1 [1919], 55, 3376, Note 2, und 3381, Note 1 [1922].

¹⁸⁾ was als „Privatmitteilung von mir“ bereits in Dissertationen meiner Schüler erwähnt ist, z. B. in der von L'Orsa (Zürich 1896, S. 25). Nach Fertigstellung des Manuskripts der heutigen Mitteilung erfahre ich zufällig, daß der Irrtum von Barsilowski bereits von Lwow (H. 28, 362 [1891]; Beilstein, 3. Auflage, Bd. IV, 1348) richtiggestellt ist.

¹⁹⁾ vergl. Dissertat. meines Schülers K. Blaskopf, „Zur Kenntnis des β-Phenylhydroxylamins“. Vorgelegt der Fakultät in Basel 1895, S. 57, 58; auch von mir erwähnt in der Vierteljahrsschrift der naturforsch. Ges. in Zürich 1896, S. 177.

²⁰⁾ R. A. L. 1911, 553.

sches Benzylanilin-Chlorhydrat bei 197°. Nitrit fällt aus dem Filtrat das Nitrosamin (Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 58°), Ammoniak Benzyl-anilin selbst (Schmp. 34—35°).

Nach Beobachtungen meiner Schüler werden auch andere Nitrone, Ar.N(:O):CH. Ar durch Natrium und Alkohol in den entsprechenden „Benzyl-anilinen“ reduziert²¹⁾:

(*o*)HO.C₆H₄.OH:N(:O).C₆H₅ [aus Salicylaldehyd und Ph.NH(OH); kanariengelbe Krystalle, Schmp. 116°] ergibt *o*-Oxybenzyl-anilin²²⁾, (*o*)HO.C₆H₄.CH₂.NH.C₆H₅. Reinigung durch Lösen in verd. Salzsäure, Ausfällung mit Soda und Krystallisation aus verd. Alkohol oder Ligroin.

C₁₃H₁₃ON. Ber. N 7.03. Gef. N 7.3.

Identisch mit der Base von Emmerich²³⁾ sowie Paal und Senninger²⁴⁾, die den Schmelzpunkt zu 108° angeben. Die unsrige schmilzt wie die nach letzteren Autoren aus Saligenin und Anilin von uns dargestellte und wie die Mischung bei 113°.

(*o*)HO.C₆H₄.CH:N(:O).C₆H₄.OH₃(*p*) (aus Salicylaldehyd und *p*-Tolyl-hydroxylamin; gelbe Nadeln [aus Benzol]; Schmp. 117°) wird zu *o*-Oxybenzyl-*p*-toluidin, (*o*)HO.C₆H₄.CH₂.NH.C₆H₄.CH₃(*p*), reduziert²⁵⁾. Reinigung wie im vorigen Fall, dann Krystallisation aus Chloroform-Gasolin. Weiße Nadelchen. Schmp. 122°. Emmerich²⁶⁾ und Paal²⁷⁾ geben 116° an.

C₁₄H₁₃ON. Ber. N 6.57. Gef. N 6.75.

(*o*)HO.C₆H₄.CH:N(:O).C₆H₄.Br(*p*) (aus Salicylaldehyd und *p*-Brom-phenyl-hydroxylamin; kanariengelbe Plättchen, Schmp. 186—187°) wird durch Natrium-amalgam (Wasserkühlung) zu *o*-Oxybenzyl-*p*-bromanilin, (*o*)HO.C₆H₄.CH₂.NH.C₆H₄.Br(*p*) (und anderem), reduziert²⁸⁾. Weiße Nadeln. Schmp. 126°.

C₁₃H₁₀ON.Br. Ber. C 56.1, H 4.3. Gef. C 55.8, H 4.7.

Da die Nitrone Ar.N(:O):CH.R zum Nachweis von Aryl-hydroxylaminen und Aldehyden geeignet sind, beschreibe ich nachstehend einige i. J. 1894 und in den nächstfolgenden Jahren von meinen Schülern dargestellte und in ihren Dissertationen genauer beschriebene²⁹⁾. Auch Ketone kondensieren sich mit Phenyl-hydroxylamin; das aus Aceton erhaltene habe ich beiläufig erwähnt³¹⁾, aber nicht mehr untersuchen können. Das Kondensationsprodukt aus Phenyl-hydroxylamin und Benzoyl-aceton (+ NaOH) hat Weitnauer³²⁾ dargestellt: kanariengelbe, seideglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 176—176.5° (Vorbad 165°).

Phenyl-hydroxylamin und *p*-Nitro-benzaldehyd: Gelbe Nadeln. Schmp. 184—185° (K. Blaskopf, Dissertat. 1895, s. oben S. 2085, Note 19).

.. *p*-Oxy-benzaldehyd: Fast farblose Nadelchen. Schmp. 214° (E. Hindermann, Dissertat., s. oben S. 2082, Note 2).

²¹⁾ s. a. oben bei I (S. 2083); die flüss. sekundäre Base.

²²⁾ E. Hindermann, Dissertat., zitiert S. 2082, Note 2.

²³⁾ A. 241, 344. ²⁴⁾ B. 27, 1803 [1894].

²⁵⁾ L'Orsa, „Zur Kenntnis des *p*-Toluol-hydroxylamins“. Dissertat., Zürich 1896, S. 72—73.

²⁶⁾ A. 241, 343. ²⁷⁾ B. 27, 343 [1904].

²⁸⁾ Paula Köpcke, „Zur Kenntnis des *p*-Brom-phenylhydroxylamins. Über nitrosierte Säure-anilide“. Zürich 1898. Vorgelegt der Fakultät in Bern.

²⁹⁾ B. 33, 941, Note [1900], 39, 4254, Note [1906].

³⁰⁾ Einige im hiesigen Institut dargestellte sind früher beschrieben: B. 27, 1556 [1894], 33, 3630, 3631 [1900], 39, 4254 (Note) [1906]. Formaldehyd wirkt anders auf Ar.NH(OH) ein wie die übrigen Aldehyde: B. 33, 941 [1900], 35, 1875 [1902].

³¹⁾ B. 40, 2237, Note [1907].

³²⁾ Dissertat. (zitiert S. 2082, Note 3), S. 32.

| | |
|--|--|
| Phenyl-hydroxylamin und Furfurol: Glasglänzende, farblose Nadeln. Schmp. 92°. | |
| " " Piperonal: Glänzende, gelbstichige, fast farblose Nadeln. Schmp. 133—134°. | H. Weitnauer, Dissertat., s. oben, S. 2082, Note 3. |
| " " Vanillin: Citronengelbe, glänzende Nadeln. Schmp. 217—218°. | |
| <i>p</i> -Tolyl-hydroxylamin und Benzaldehyd: Weiße, verfilzte Nadelchen. Schmp. 123°. | |
| " " <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd: Hellgelbe Nadeln. Schmp. 147—148°. | |
| " " <i>m</i> -Nitro-benzaldehyd: Hellgelbe Nadeln. Schmp. 133°. | L'Orsa, Dissertat., s. oben, S. 2086, Note 25. |
| " " Anisaldehyd: Farblose, stark lichtbrechende Nadeln. Schmp. 129°. | |
| " " Zimtaldehyd: Seideglänzende, hellgelbe Nadeln. Schmp. 168°. | |
| Xyl-yl-hydroxylamin und Benzaldehyd: Weiße, glasglänzende Nadeln. Schmp. 130°. | |
| $\overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{CH}_2} \cdot \overset{3}{\text{NH}} \cdot \text{OH}$ <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd: Grünstichig, goldgelbe Nadelchen. Schmp. 121—122°. | Marie Baum, Dissertat. „Über <i>p</i> -Xyl-yl-hydroxylamin. Zur Kenntnis des 1.2-Naphthalendiazo-oxyds“, Zürich 1899. |
| " " <i>m</i> -Nitro-benzaldehyd: Hellstrohgelbe Nadelchen. Schmp. 113.5°. | |
| " " Anisaldehyd: Weiße Nadelchen. Schmp. 94°. | |
| " " Zimtaldehyd: Schwefelgelbe Nadelchen. Schmp. 153°. | |
| <i>p</i> -Chlor-phenylhydroxylamin und Benzaldehyd: Weiße, glänzende Prismen. Schmp. 177.5—178°. | |
| " " <i>p</i> -Nitro-benzaldehyd: Glasglänzende, gelbe Prismen. Schmp. 192°. | |
| " " <i>m</i> -Nitro-benzaldehyd: Goldgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmp. 179—180°. | Ernst William Devas, Dissertat. „Zur Kenntnis des <i>p</i> -Chlor-phenyl-, <i>p</i> -Brom-phenyl- und des Phenylhydroxylamins“, Zürich 1896. |
| " " Zimtaldehyd: Hellgelbe Nadeln. Schmp. 176—176.5°. | |
| " " Salicylaldehyd: Glänzende, hellgelbe Nadeln. Schmp. 179.5—180.5°. | |
| " " Anisaldehyd: Weiße, glänzende Nadelchen. Schmp. 174—175°. | |

| | |
|---|---|
| <i>p</i> -Brom-phenylhydroxylamin und Benzaldehyd: Weiße, glänzende Nadeln. |) Armand Stieglmann, Dissertat. „Über die Brom - diazobenzolsäure. Über das <i>p</i> -Brom-phenylhydroxylamin. Zur Kenntnis von Alphylnitrosokörpern“, Zürich 1896. |
| Schmp. 179.5°. | |
| „ „ <i>p</i> -Nitrobenzaldehyd: Gelbe, schimmernde Nadeln. | |
| Schmp. 209°. |) Zur Kenntnis von Alphylnitrosokörpern“, Zürich 1896. |
| „ „ <i>m</i> -Nitro-benzaldehyd: Strohgelbe Nadeln. | |
| Schmp. 187.5°. | |
| „ „ Zimtaldehyd: Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmp. 183—184°. | |

III. Über die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf *m*-Tolyl-hydroxylamin.

Das von Leon Ter-Sarkissanz³³⁾ aus $C_6H_4(CH_3)^1.N.H(OH)^3$ und HCl erhaltene Chlor-toluidin ist von ihm (statt als $C_6H_3.NH_2^3.CH_3^1.Cl^6$) als $C_6H_3.NH_2^3.CH_3^1.Cl^2$ beschrieben infolge eines Irrtums von P. Grieb, den ich erst nach dem Erscheinen der Dissertation entdeckt und längst richtig gestellt habe³⁴⁾. Der eine Irrtum hatte begreiflicherweise einen zweiten im Gefolge: das aus $C_6H_4.CH_3^1.NH(OH)^3$ von Sarkissanz dargestellte Brom-toluidin besitzt nicht, wie er (Dissertat., S. 17 und 58) angibt, die Formel $C_6H_3.NH_2^3.CH_3^1.Br^2$, sondern $C_6H_3.NH_2^3.CH_3^1.Br^6$ — ist daher identisch mit der Base von Neville und Winther³⁵⁾. Der Beweis, auf meine Bitte von meinem früheren Assistenten Dr. F. Elger in dankenswerter Weise erbracht, wird im Folgenden mitgeteilt.

Wenn man die Lösung von $C_6H_4.CH_3^1.NH(OH)^3$ (34 g) in kochender HBr (60 ccm, aus 1 Tl. 50-proz. Säure + 4 Tln. H_2O) nach etwa 5 Min. erkalten läßt und durch systematisches Ausäthern (in einer Leuchtgas-Atmosphäre) in neutrale, basische und amphotere Bestandteile zerlegt³⁶⁾, erhält man *m*-Azoxyltoluol, $(C_6H_4.CH_3)_2^1(N_2O)^3$, (0.5 g, Schmp. 37°), *Bromtoluidin*, $C_6H_3.NH_2^3.CH_3^1.Br^6$, (durch Dampf-Destillation gereinigt und umkrystallisiert; 0.8 g, Schmp. 81—81.5°) und *Amino-kresol*, $C_6H_3.NH_2^3.CH_3^1.OH^6$, (roh, 0.3 g; mit kochender, wäßriger schwefliger Säure und Tierkohle gereinigt und aus Benzol umkrystallisiert: Nadeln vom korr. Schmp. 174—175°³⁷⁾).

Zur Vermeidung der sonst sehr reichlichen Entstehung von violetten Farbstoffen und Harz empfiehlt es sich, zur Darstellung des Brom-toluidins das Tolyl-hydroxylamin (4.5 g) in kleinen Portionen allmählich in bei 0° gesättigte HBr (40 ccm) unter starker Kühlung einzutragen. Nach mehreren Tagen (Winterkälte) löst man den Krystallbrei durch Zusatz von Wasser und sendet durch die zuvor ausgeätherte und dann alkalisierte Flüssigkeit einen Dampfstrom. Das übergelassene Brom-toluidin ist fast, nach der Krystallisation aus Benzol-Gasolin ganz rein. Schmp. 81—81.5° (2.5 g).

³³⁾ „Zur Kenntnis des *m*-Tolyl-hydroxylamins und β -Phenyl-hydroxylamins“, Zürich 1899, vorgelegt der Fakultät in Basel, S. 12, 43.

³⁴⁾ B. 35, 3712, 3714, s. a. 3701 [1902]. ³⁵⁾ B. 13, 963 [1880].

³⁶⁾ Näheres in der Dissertat. von Sarkissanz.

³⁷⁾ B. 35, 3700 [1902]; A. 390, 136, Note 4 [1912].

C_7H_5NBr . Ber. Br 43.01. Gef. Br 43.0.

Bei größerem Versuchsmaßstab lassen sich noch andere Basen³⁸⁾ isolieren [$C_6H_3.NH_2^3.CH_3^1.Br^2$ (?), $C_6H_3.NH_2^3.CH_3^1.Br^4$ (?), Dibromtoluidin (?)].

Brom-acettoluid, $C_6H_3.CH_3.(NHAc).Br$. Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmp. 103—104°. — Ber. N 6.14. Gef. N 5.94 [*m*-Toluidin (?)].

Phenyl-bromtolyl-thioharnstoff. Aus ätherischer Lösung von Bromtoluidin und Phenylsenfö. Rosetten. Schmp. 137°.

$C_{14}H_{18}N_2BrS$. Ber. N 8.72. Gef. N 8.66.

Phenyl-bromtolyl-harnstoff. Aus alkohol. Lösung von Bromtoluidin und Phenylcyanat. Seideglänzende Nadelbüschel. Schmp. 207°.

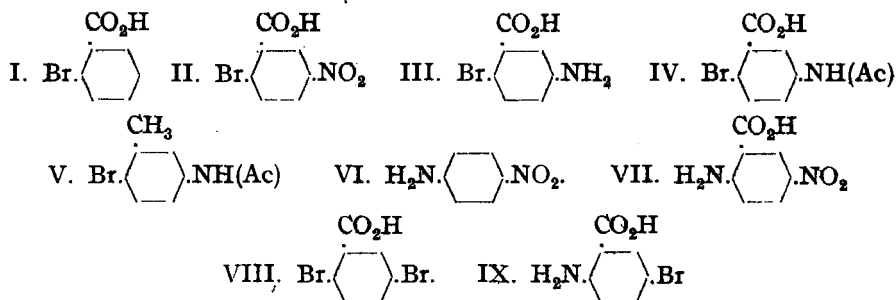
$C_{14}H_{18}ON_2Br$. Ber. N 9.18. Gef. N 9.27.

N-Salicyliden-bromtoluidin. Aus alkohol. Lösung von Bromtoluidin und Salicylaldehyd bei kurzem Erwärmen. Schwefelgelbe Nadeln oder — bei langsamer Abkühlung — abgestumpfte Tetraeder (aus Alkohol). Schmp. 83°.

$C_{15}H_{12}ONBr$. Ber. N 4.83. Gef. N 4.93.

Konstitution des Bromtoluidins vom Schmp. 81—81.5°.

o-Brombenzoesäure (I) wurde in die Nitro-brombenzoesäure (II, Schmp. 180—181°), Amino-brombenzoesäure (III, Schmp. 200—201) und Acetylamino-brombenzoesäure (IV) verwandelt. Diese erwies sich bei direktem Vergleich identisch mit einer Säure, die durch Oxydation des oben beschriebenen Bromacettoluids (V, Schmp. 103—104°) zur entsprechenden Carbonensäure erhalten wird. In unserem Bromacettoluid und daher auch dem Bromtoluidin selbst nehmen somit Br und CH_3 die *o*-Stellung ein. Die relative Lage von Br und NH_2 ergibt sich aus der Tatsache, daß Rahlis³⁹⁾ die Nitro-*o*-brombenzoesäure (II) mit alkohol. Ammoniak in *p*-Nitranilin (VI) und 2-Amino-5-nitrobenzoesäure (VII) überführte. In Übereinstimmung mit diesem Befund ließ sich Amino-*o*-brombenzoesäure (III) über ihr Diazoniumsalz in Dibrombenzoesäure (VIII) verwandeln, deren Strukturformel $C_6H_3.COOH^1.Br^3.Br^6$ feststeht, da sie nach Hübner⁴⁰⁾ aus Amino-brombenzoesäure (IX) dargestellt werden kann.



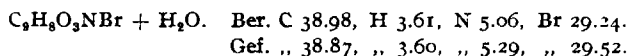
I. V → IV: Man gibt 6.3 g gepulvertes Bromacettoluid (siehe oben) zur etwa 85° heißen Lösung von 14.7 g $KMnO_4$ + 11 g $MgSO_4$ + aq. in 700 ccm H_2O und rührt, bis die Krystalle auf der Oberfläche verschwunden sind. Nach 9-stdg. Erhitzen (Ersatz des verdampfenden Wassers) wird

³⁸⁾ siehe A. 424, 302 [1921].

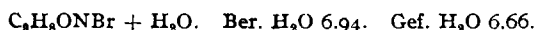
³⁹⁾ A. 198, 112.

⁴⁰⁾ A. 222, 107.

das überschüssige Oxydationsmittel durch etwas Eisessig zerstört, schwach alkalisiert, die kochende Lösung vom Braunstein filtriert, das beim Erkalten ausgeschiedene, unveränderte Brom-acetoluid (0.3 g) entfernt, eingedampft, nochmals filtriert und Salzsäure hinzugefügt. Die in schmutzig weißen Krystallen ausfallende Acetamino-brom-benzoessäure (IV, 3.2 g) zeigt auch nach wiederholter Krystallisation keine Schärfe und Konstanz des Schmelzpunktes (z. B. Erweichen bei etwa 120°, Schmelzen bei 184—186°), da sie Krystallwasser enthält. Analyse eines mehrfach aus kochendem Wasser umkrystallisierten und im Exsiccator über H₂SO₄ getrockneten Präparats:



Gewichtsverlust einer im Dampfschrank bis zur Konstanz getrockneten Probe.



Die wasserfreie Säure sintert bei 192° und schmilzt bei 196—197°⁴¹⁾, auch nach der Krystallisation aus absol. Alkohol; die wasserhaltige erscheint in sternförmig zusammengewachsenen, die wasserfreie in derben, glasglänzenden Nadeln.

2. II: Wir stellten II durch Nitrierung von *o*-Brom-benzoessäure (Schmp. 148—149°) dar⁴²⁾ und erhielten sie sofort rein, als wir die wäßrige Lösung des Rohprodukts auf 50° abkühlten und die filtrierten Krystalle mit Wasser von der gleichen Temperatur auswuschen. Schmp. 180—181°, Sintern gegen 176° (Rahlis: 179—180°).

3. II → III: Da Smith⁴³⁾ nur den Schmelzpunkt von III, aber nichts über die Art der Reduktion angibt, fügen wir Folgendes hinzu: Nachdem 3 g von II auf kochendem Wasserbad mit 4.6 g Blattsinn und 12 g konz. Salzsäure reduziert sind, wird die fast bis zur Trockne eingedampfte Lösung mit Wasser aufgenommen, mit H₂S entzintt⁴⁴⁾, wieder eingedampft und das rückständige Chlorid in möglichst konz. Lösung mit gesättigter Natriumacetat-Lösung versetzt. Die Flüssigkeit gesteht zum Brei. Nach der Krystallisation aus verd. Alkohol ist das Rohprodukt (2.1 g) rein. Schmp. 200—201° (Vorbild 180°, blauer Schmelzfluß. — Smith: 180°).

4. III → IV: Die Lösung von 1 g III in 5 ccm Eisessig wird nach 2-stdg Kochen in Eiswasser gegossen. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Nadeln (0.9 g; aus der Mutterlauge noch 0.2 g weniger rein) stimmen im Krystallhabitus und der Schmelzpunkts-Anomalie ganz mit den unter 1 beschriebenen überein. Nach der Krystallisation aus Wasser wurde die Identität durch direkten Vergleich festgestellt: Schmp. 196—197°, ebenso derjenige der durch Oxydation unseres Brom-acetoluids (V) dargestellten Acetamino-*o*-brom-benzoessäure (IV) (siehe oben unter 1) und der des Gemischs.

5. III → VIII: Die Lösung von 0.9 g III in 2 ccm konzentrierter, mit Wasser auf 10 ccm verd. HBr wird mit der Lösung von 0.3 g NaNO₂ in 2 g H₂O bei 0° diazotiert. Andererseits kocht man die mit 1.5 g Kupferspänen

⁴¹⁾ Alle auf diese Synthesen bezüglichen Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf „abgekürzte“ Thermometer.

⁴²⁾ Rahlis, A. 198, 109. ⁴³⁾ B. 10, 1706 [1877].

⁴⁴⁾ Das SnS ist gut filtrierbar, wenn man in die 40° warme Lösung H₂S einleitet und im Gasstrom erkalten läßt.

versetzte Lösung von 1.5 g Kupfervitriol, 5 g NaBr und 1 g konz. H_2SO_4 in 15 g H_2O , bis die Farbe nicht mehr heller wird, und fügt die Diazonium-Lösung langsam zu der von den Metallspänen, abgegossenen Flüssigkeit. Die bald ausgeschiedenen weißen Nadeln, nach 2-stdg. Stehen abgesaugt, sind reine Dibrom-benzoesäure (1 g). Schmelzpunkt konstant 153° (Vorbad $145^{0.45}$).

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

406. Hugo Weil und Martin Adler: Über Borsäure-Verbindungen des Brenzcatechins.

[Aus d. Chem. Laborat. Dr. H. Weil, München.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1924.)

Die Veröffentlichung von Rosenheim und Vermehren¹⁾ veranlaßt uns, mitzuteilen, daß wir das Kalium- bzw. Ammoniumsalz der dort beschriebenen Brenzcatechin-Borsäure-Verbindung²⁾ schon vor etwa 2 Jahren hergestellt haben³⁾. Die von uns ausgeführte C-, H- bzw. N-Bestimmung hat die Zusammensetzung ergeben, die von den eingangs genannten Autoren durch Bestimmung von B bzw. K bestätigt wird.

Wir haben irgendwelche Schwierigkeiten bei den von uns ausgeführten Analysen dieser Substanzen nicht feststellen können, wenn man sie mit Kupferoxyd, dem etwas Bleichromat beigemischt ist, mischt. Unterläßt man das Mischen, so erhält man allgemein bei borsäure-haltigen Substanzen ebensowenig richtige Werte, als es bei irgendwelchen Substanzen, die geschmolzene oder halbgeschmolzene Aschen hinterlassen, der Fall ist. Wir glauben aber nicht, daß dies durch die Bildung schwer verbrennlicher Carbide veranlaßt wird, sondern die geschmolzenen Rückstände schließen sichtlich kohlige Teile ein und entziehen sie der Einwirkung des Sauerstoffs. Es sind also die gleichen Gründe, die z. B. veranlassen, bei quantitativen Phosphorsäure-Bestimmungen den Phosphat-Niederschlag möglichst vom Filter zu trennen und dieses gesondert zu veraschen.

$C_{12}H_8O_4BK$. Ber. C 54.14, H 3.01. Gef. C 54.25, H 3.21.

$C_{12}H_{12}O_4NB$. Ber. C 58.77, H 4.93, N 5.72. Gef. C 58.81, H 5.27, N 5.80.

Es erscheint uns angebracht, auf einen bemerkenswerten Unterschied der Ent-
stehung von K- bzw. NH_4 -Salz einerseits und Na-Salz andererseits hinzuweisen.

Löst man 1 g Brenzcatechin mit $\frac{1}{3}$ g Borsäure in ca. 40 ccm Wasser und fügt 15 g Chlorkalium oder Chlorammonium hinzu, so erfolgt die Bildung der Salze unter Freiwerden von Salzsäure, die sich durch die eintretende kongo-saure Reaktion zu erkennen gibt (wobei sich ca. 0.2 g der Salze krystallisiert abscheiden). Titriert man die Salzsäure rasch mit $n/10$ -Lauge, so tritt nach ganz kurzer Zeit wieder saure Reaktion ein u. s. f., bis die ganze Menge des Brenzcatechins in die Borsäure-Verbindung übergegangen ist. Bei Anwendung der entsprechenden Natriumverbindungen tritt weder eine kongo-saure Reaktion noch eine Abscheidung der Natriumverbindung ein, obgleich diese in einer Kochsalz-Lösung von der angegebenen Konzentration schwer löslich sein müßte.

⁴⁵⁾ Hübner, A. 222, 107.

¹⁾ B. 57, 1337 [1924]. ²⁾ a. a. O., S. 1341.

³⁾ Inaug.-Dissertat. Martin Adler, Gießen 1923.