Mittheilung
aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.

Weitere Untersuchungen über die intramolekularen Umlagerungen acylirter Verbindungen;

von *K. Auwers*.

(Eingelaufen am 21. November 1908.)

In meiner ersten Arbeit¹⁾ über die molekularen Umlagerungen acylierter Amidooxyverbindungen konnte ich zeigen, dass ein am Phenolsauerstoff haftendes Acyl regelmässig an das Stickstoffatom einer basischen Gruppe wandert, wenn diese mit dem ersten Kohlenstoffatom einer orthoständigen Seitenkette verbunden ist. Diese Reaction bildete ein Gegenstück zu der bereits bekannten analogen Umwandlung der O-Ester von o-Amidophenolen:

¹⁾ Diese Annalen **332**, 159 (1904).

Im Gegensatz dazu sind die O-Acylderivate aliphatischer Amidoalkohole beständig, auch wenn die sauerstoff- und die stickstoffhaltige Gruppe an benachbarten Kohlenstoffatomen haften.

Eine Mittelstellung nehmen, wenn man den einzigen bisher genau untersuchten Fall verallgemeinern darf, die O-Ester der aromatischen Amidoalkohole ein, denn das O-Acetat des o-Amidobenzylalkohols ist zwar existenzfähig, geht aber beim Aufbewahren allmählich in das beständigere N-Derivat über:²⁾

Während in diesem verschiedenen Verhalten der drei Körpergruppen ein ausgesprochener Einfluss des chemischen Charakters der einzelnen Hydroxyle auf die Wanderungsfähigkeit der Acyle zu Tage tritt, konnte Ähnliches hinsichtlich der Natur des wandernden Restes oder der basischen Gruppe damals nicht festgestellt werden, vielmehr vollzog sich bei den zahlreichen untersuchten Estern von Oxybenzylaminen der Uebertritt beliebiger Säurereste vom Sauerstoff zum Stickstoff der verschiedensten basischen Reste ohne erkennbare Unterschiede in der Geschwindigkeit oder Vollständigkeit der Umsetzung.

Bei der Ausdehnung dieser Untersuchungen auf andere Körpergruppen hat es sich jedoch, wie von vornherein zu erwarten war, herausgestellt, dass auch die chemische Natur des Säurerestes und der basischen Gruppe bei diesen Umlagerungen eine Rolle spielen können. Gleichzeitig ist an einer Reihe von Beispielen festgestellt worden, dass eine Wanderung des Acyls zum mindesten bis an das dritte Glied einer orthoständigen Seitenkette erfolgen kann.

²⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2249 (1904).

Einzelne von diesen Beobachtungen sind bereits in anderem Zusammenhange kurz mitgetheilt worden. Im Folgenden soll ein Ueberblick über das gesammte zur Zeit vorliegende Material gegeben werden, soweit es sich auf die angedeuteten Punkte bezieht. Der Einfluss, den Substitution in den verschiedenen Theilen des Moleküls auf die Wanderungsfähigkeit der Acyle ausübt, soll in einer späteren Arbeit behandelt werden.

1. Einfluss der Stellung des basischen Restes zum Hydroxyl.

Die eingangs erwähnte Regel, dass die O-Ester von o-Amidophenolen und o-Oxybenzylaminen in die isomeren N-Ester übergehen, wurde auch bei den weiteren Untersuchungen ausnahmslos bestätigt gefunden; ebenso die umgekehrte Regel, dass eine Wanderung des Säurerestes nicht stattfindet, wenn sich der basische Rest am Kern in m- oder p-Stellung am Hydroxyl befindet. Eine Besprechung dieser Versuche kann unterbleiben, da sie nichts Neues bieten.

Dass ein Acyl vom Phenolsauerstoff auch an ein Stickstoffatom treten kann, das das dritte Glied einer orthoständigen Seitenkette bildet, wurde zuerst an den *Acetaten der Phenylhydrazone* verschiedener *substituierter Salicylaldehyde* beobachtet, denn es konnte die Reaction

bewirkt werden.³⁾ Bei jenen früheren Untersuchungen wurden ausschliesslich Acetylverbindungen umgelagert; inzwischen ist jedoch an einer grösseren Anzahl von Fällen festgestellt worden, dass auch *Benzoate* die gleiche Umwandlung erleiden können, man es also auch hier

³⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3903 (1904); Auwers und Bondy, ebenda, S. 3905; Auwers und Bürger, ebenda S. 3929.

mit einer Reaction von allgemeinerem Charakter zu thun hat.

Im Gegensatz zu den beiden ersterwähnten Reactionen tritt die Umlagerung der O-Ester dieser Hydrazone nach den bisherigen Beobachtungen niemals freiwillig ein, sondern nur unter dem Einfluss umlagernder Mittel, namentlich beim Erwärmen mit Eisessig. Auch sind diese Ester nicht ausnahmslos umlagerungsfähig, sondern die Wanderung des Säurerestes kann durch eine Reihe von Umständen verhindert werden, wie später dargelegt werden soll.

Weitere Beispiele für den Sprung eines Acyls an das dritte Glied der Seitenkette bieten gewisse Producte, die bei der Umsetzung des *Acetats* vom *Dibrom-o-oxybenzylbromid* mit *Phenylhydrazin* und *sym. Acetylphenylhydrazin* erhalten worden sind. Im ersten Fall entsteht neben dem N_α -Acetat (I) die isomere β -Verbindung (II); im anderen wird das N,N-Diacetat gebildet⁴⁾:

Diese beiden Fälle stehen jedoch bis jetzt vereinzelt da, denn sobald andere, schwerere Säureradicalen in's Spiel kommen, nimmt die Reaction bald diesen, bald jenen andersartigen Verlauf.

Von grösserer Bedeutung für die Entscheidung der Frage, ob ein Säurerest mit ähnlicher Leichtigkeit an die dritte, wie an die erste und zweite Stelle der Seitenkette wandern kann, ist dagegen neuerdings das

⁴⁾ Auwers und Dannehl, diese *Annalen* **360**, 1 (1908).

Studium der Umsetzung *aromatischer Basen* mit dem *Benzoat* des *Chloracetyl-p-kresols* geworden.

Kocht man das Gemisch in benzolischer Lösung auf dem Wasserbade, so entsteht nach den bis jetzt durchgeführten Versuchen — von Basen wurden vorläufig Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin verwandt — regelmässig ein *N-Benzoat*, beispielsweise nach der Gleichung

Dass dem Reactionsproduct diese Constitution zukommt, geht, abgesehen von der analytischen Untersuchung, daraus hervor, dass es in verdünnten wässrigen Alkalien löslich ist, durch kochende Laugen nicht angegriffen wird, mit Hydroxylamin ein Oxim liefert und auch durch Digestion der freien Anilidoverbindung mit Benzoylchlorid gewonnen werden kann.

Besonders bemerkenswerth ist die Thatsache, dass man das gleiche Benzoat auch dann erhält, wenn man die Stammsubstanz in eiskaltem Pyridin mit Benzoylchlorid behandelt, also unter Bedingungen, unter denen hydroxylierte Anilidoderivate wenn irgend möglich O-Ester liefern.⁶⁾ Es folgt daraus, dass das auch hier vermuthlich primär entstehende O-Benzoat sich bereits während des Versuchs in den N-Ester umlagert, also allem Anschein nach ein Körper von ähnlicher Unbeständigkeit ist, wie es die entsprechenden Derivate der o-Amidophenole und o-Oxybenzylamine sind.

Da das Benzoyl zu den schwerer beweglichen Radicalen gehört, so ist nach allen Erfahrungen auf diesem

⁵⁾ Je nach den Versuchsbedingungen bilden sich daneben verschiedene andere Producte, deren Untersuchung zur Zeit noch nicht abgeschlossen ist.

⁶⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3899 (1904); Auwers und Sonnenstuhl, ebenda, S. 3937.

Gebiet mit Sicherheit anzunehmen, dass leichtere Acyle, wie z. B. Acetyl, im vorliegenden Fall gleichfalls wandern werden. In Verbindung mit den früheren Untersuchungen gelangt man somit zu dem Schluss, dass Verbindungen, die nach den Typen

gebaut sind und ähnlichen chemischen Charakter besitzen, sämtlich die gleiche molekulare Umlagerung erleiden. Auch scheint die Neigung zu dieser Umformung des Moleküls bei allen drei Arten von Körpern im allgemeinen ungefähr gleich stark zu sein, da wenigstens die bisher ausgeführten Versuche, vielleicht mit Ausnahme eines Falles, Unterschiede nicht erkennen lassen.

Wie sich analoge Ester verhalten, in denen die basische Gruppe die vierte, fünfte u. s. w. Stelle der orthoständigen Seitenkette einnimmt, bleibt noch zu untersuchen. Dahin zielende Arbeiten sind bereits in Angriff genommen, schreiten aber wegen der Schwierigkeit der Materialbeschaffung nur langsam vorwärts.

2. Einfluss des chemischen Charakters der basischen Gruppe.

Da sich bei den hier in Frage kommenden molekularen Umlagerungen eine negative Gruppe vom Sauerstoff zu einer Stelle des Moleküls begibt, die mehr oder weniger positiven Charakter besitzt, so war anzunehmen, dass mit dem Grade der Basicität der stickstoffhaltigen Gruppe die Neigung zur Umlagerung bei jenen O-Estern steigen und fallen werde. Die an den Oxybenzylaminen ausgeführten Versuche haben allerdings nichts Derartiges ergeben, denn Einführung negativer Substituenten in die basische Hälfte des Moleküls

bewirkte keine merkbare Erschwerung, geschweige denn eine Verhinderung der Umlagerung.⁷⁾ Offenbar war in all jenen Fällen der übrig bleibende Rest von Basicität noch gross genug, um ohne Weiteres den Uebertritt des Säurerestes zu veranlassen. Aehnlich fanden auch Stieglitz und Upson⁸⁾ bei Untersuchungen über die molekulare Umlagerung von Aminophenylalkylcarbonaten, dass „der durch die Affinitätsconstante gemessene mehr oder weniger positive Charakter der Aminogruppe keinen bestimmenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umwandlung hat.“

Bei späteren Versuchen, die im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, hat sich dagegen der Einfluss des chemischen Charakters der basischen Gruppe deutlich gezeigt.

Zunächst bei den *Phenylhydrazonen der acylierten o-Oxybenzaldehyde*. Wie erwähnt, gehen die O-Acetate von der Form

nicht freiwillig in die N-Isomeren über, sondern nur bei der Behandlung mit umlagernden Mitteln. Aus den im vorigen Abschnitt mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass diese grössere Beständigkeit nicht auf die entferntere Stellung der stickstoffhaltigen Gruppe in der Seitenkette zurückzuführen ist. Somit liegt die Ursache darin, dass die Imidogruppe in Phenylhydrazonen im Verhältniss zu der gleichen Gruppe der früher untersuchten Anilidoderivate einen sehr viel schwächeren basischen Charakter besitzt und demzufolge den Säurerest ohne fremde Hilfsmittel nicht zu sich herüberziehen vermag.

Bestätigt wird diese Anschauung dadurch, dass die

⁷⁾ Vergl. diese Annalen **332**, 165 f., 185 ff. (1904).

⁸⁾ Chem. Centralblatt **1904**, II, 94.

Umlagerung jener Ester, wie demnächst gezeigt werden wird, ganz unterbleibt, wenn durch den Eintritt genügend stark negativer Substituenten in den Phenylhydrazinrest die basische Natur der Imidogruppe noch weiter abgeschwächt oder gänzlich vernichtet wird.

Das Gleiche ergibt sich aus dem Verhalten der *acylierten o-Oxyhydrazokörper*. Hydrazoverbindungen sind bekanntlich im Allgemeinen indifferente Substanzen. Dementsprechend haben neuere Versuche, die binnen Kurzem veröffentlicht werden sollen, gelehrt, dass in der Regel die O-Ester vom Schema

wo Ac einen beliebigen Säurerest bedeutet, beständig sind, trotz der beiden in nächster Nachbarschaft befindlichen Imidogruppen. Nur in Ausnahmefällen biegt sich in diesen Verbindungen das Acetyl von selbst in die Seitenkette und bei schwereren Resten ist eine derartige freiwillige Wanderung überhaupt noch nicht beobachtet worden. Nur so kräftig wirkende Mittel wie kochendes Essigsäureanhydrid oder heisse alkoholische Salzsäure vermögen auch Benzoate umzulagern.⁹⁾

Bei der Isomerisierung der O-Acetate tritt, wie seiner Zeit gezeigt worden ist, der Säurerest an das zweite Stickstoffatom der Seitenkette. Ob der Grund hierfür in der grösseren Nähe dieses Atoms oder in der etwas mehr nach der positiven Seite neigenden Natur der mit dem hydroxylfreien Phenylrest verbundenen Imidogruppe zu suchen ist, bleibt fraglich.

Befindet sich die Gruppe $\text{—NH—NH.C}_6\text{H}_5$ nicht unmittelbar am Kern, sondern in einer Seitenkette, so hat man Phenylhydrazinderivate vor sich, die im Gegen-

⁹⁾ Vergl. Auwers und Eckardt, diese Annalen **359**, 336 (1908).

satz zu den Hydrazokörpern Basen sind. In Folge dessen lagern sich nach den bisherigen Untersuchungen sämtliche einfache Acylverbindungen des Typus

sofort nach ihrer Entstehung freiwillig in N-Ester um.¹⁰⁾ Wenn dabei in der Regel ausschliesslich α -Derivate entstehen, so wird die Ursache hierfür weniger die verschiedene Entfernung der beiden Stickstoffatome sein, als der stärker positive Charakter der α -ständigen Imidogruppe. Das geht namentlich auch aus folgender Tatsache hervor: Lässt man Phenylhydrazin auf das Acetat des Dibrom-*o*-oxybenzylbromids einwirken, so entstehen neben einander die beiden isomeren N-Ester

Wendet man aber bei dieser Reaction *p*-Nitrophenylhydrazin an, so erhält man, wie kürzlich gefunden wurde, als einziges Reactionsproduct das N_α -Acetat, weil durch die Abschwächung des basischen Charakters der der zweiten Imidogruppe die Verhältnisse noch mehr zu Gunsten der ersten verschoben sind.

Beweisend für den Einfluss der Basicität der stickstoffhaltigen Gruppe ist endlich noch die Thatsache, dass Ester von der Form I sich ohne weiteres in die N-Derivate umlagern, während die entsprechenden Abkömmlinge des Salicylsäureamids (II)

¹⁰⁾ Auwers und Dannehl, diese Annalen 360, 1 (1908).

eine gewisse Beständigkeit besitzen und nur allmählich die typische Umlagerung erleiden.¹¹⁾

Die homologe Benzoylverbindung (III) lässt sich nach den bisher angestellten Versuchen sogar überhaupt nicht in den N-Ester verwandeln.¹²⁾ Man könnte hierin ein Anzeichen dafür erblicken, dass ein Säurerest leichter an die zweite als an die dritte Stelle der Seitenkette wandert; doch steht diese Beobachtung vorläufig vereinzelt da. Auch müsste man, um sicher urtheilen zu können, das Stärkeverhältniss zwischen Salicylsäure und o-Oxyphenyl-essigsäure genauer kennen, als es der Fall ist.

Auch das Eintreten und Ausbleiben atomistischer Verschiebungen bei anderen Körperklassen kann von dem Verhältniss der Basicität zwischen den beiden concurrirenden Gruppen abhängen. Ein besonders klares Beispiel hierfür bieten die von W. Marckwald¹³⁾ und M. Busch¹⁴⁾ untersuchten isomeren *Thiosemicarbazide*. Die Umwandlung der labilen α -Formen in die beständigen β -Derivate stellt, wie Busch erkannt hat, eine molekulare Umlagerung im Sinne der Symbole

dar. Die Wanderung tritt nur ein, wenn R ein Aryl ist, da dann die nicht substituirte Amidogruppe das stärker positive Radical ist. Die Umlagerung unterbleibt jedoch und kann auch nicht erzwungen werden, wenn R ein Alkyl ist, da in diesem Fall der wanderungsfähige Rest bereits an dem stärker positiven Stickstoffatom haftet.

¹¹⁾ Titherley und Hicks, Journ. chem. Soc. **87**, 1207 (1905); Titherley und McConnan, Journ. chem. Soc. **89**, 1318 (1906); Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3256 (1905).

¹²⁾ Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3506 (1907).

¹³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3098 (1892); **32**, 1081 (1899).

¹⁴⁾ Busch und Holzmann, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 320 (1901); Busch, Opfermann und Walther, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2318 (1904).

3. Einfluss der Natur des Säurerestes.

Die Art des Säurerestes wird sich in zweifacher Hinsicht bei der Umlagerung der O-Ester geltend machen können.

Entsprechend dem im Vorstehenden nachgewiesenen Einfluss, den die Basicität des stickstoffhaltigen Restes ausübt, wird die *Acidität* des Säurerestes eine Rolle spielen. Zweitens aber wird unabhängig davon auch seine *Grösse* oder *Schwere* in Betracht kommen, da das Acyl der wandernde Theil des Moleküls ist und Ortsveränderungen im Allgemeinen um so leichter eintreten, je weniger schwer die betreffenden Atome oder Radicale sind.

Was den ersten Factor betrifft, so macht sich sein Einfluss ähnlich wie der der Basicität erst bei starken Gradunterschieden bemerkbar, denn nach dem bisher gesammelten Material findet man nur bei solchen O-Derivaten eine wesentlich verminderte Neigung zur Umlagerung, in denen das am Sauerstoff haftende Radical den Rest einer äusserst schwachen Säure darstellt.

Hierzu gehören die Gruppen $-\text{CO} \cdot \text{OR}$ und $-\text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ in den *gemischten Carbonaten* und den *Phenylurethanen* der *Phenole*. Schon Ransom¹⁵⁾ fand, dass man bei 0° aus dem o-Nitrophenyläthylcarbonat zunächst die entsprechende Amidoverbindung I erhält, die sich dann im Laufe einiger Stunden in das Urethan II umwandelt:

Später haben Stieglitz und Upson¹⁶⁾ bei einer grösseren Zahl von Substitutionsproducten dieser Verbindungen das Gleiche festgestellt und, wie bereits bemerkt, den Zu-

¹⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 199 (1900).

¹⁶⁾ Amer. chem. Journ. **31**, 458 (1904).

entsteht. Dass der Körper ziemlich beständig ist, geht schon aus der Art seiner Darstellung hervor. Auch durch siedendes Toluol wird er nicht verändert. Erhitzt man ihn dagegen mit Eisessig, so wird er rasch in ein alkalilösliches Product verwandelt; ein Zeichen dafür, dass sich der Rest $-\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ an das benachbarte Stickstoffatom begeben hat.

Ähnliches wurde bei dem einfacher zusammengesetzten *Phenylurethan* des *o*-Nitro-*p*-kresols beobachtet. Reducirt man diese Substanz möglichst behutsam, so erhält man das entsprechende Urethan des *o*-Amido-*p*-kresols, während bei weniger vorsichtigem Arbeiten statt seiner das N-Derivat, ein Harnstoff, entsteht:

Es muss übrigens bemerkt werden, dass es Upson¹⁸⁾ gelungen ist, u. a. auch die Verbindung

zu gewinnen, also eine Substanz, in der ein verhältniss-

¹⁸⁾ Amer. chem. Journ. 32, 37 (1904).

mässig stark negativer Rest am Sauerstoff haftet. Dieser Fall, der allerdings m. W. vereinzelt dasteht, beweist, dass es sich bei der Neigung zur Umlagerung aller dieser Substanzen nur um Gradunterschiede handelt.

Viel mehr als die Acidität des Säurerestes macht sich unter bestimmten Umständen der zweite Factor, seine *relative Schwere*, geltend. Dies gilt freilich nicht für die Substanzen, bei denen die Neigung zur Umlagerung am stärksten ausgeprägt ist, d. h. bei den O-Estern der o-Amidophenole und o-Oxybenzylamine, denn hier ist im Gegentheil durch frühere Untersuchungen festgestellt worden, dass die schwersten Radicale ebenso leicht wandern wie die leichteren.

Deutlich ist der Einfluss dagegen bei den O-Estern der *o-Oxybenzaldehyd-phenylhydrazone* zu merken. Vergleichende Versuche mit Acetaten und Benzoaten haben ergeben, dass die ersteren nicht nur regelmässig wesentlich rascher umgelagert werden als die letzteren, sondern in manchen Fällen allein umlagerungsfähig sind gegenüber den praktisch beständigen O-Benzoeaten. So blieben die O-Benzoylverbindungen der drei Hydrazone

beim Kochen mit Eisessig unverändert, während ihre Acetate unter den gleichen Bedingungen in die isomeren N-Derivate verwandelt werden.

Noch stärkere Unterschiede finden sich bei den *Acylderivaten* gewisser *o-Oxyhydrazokörper*. Schon früher¹⁹⁾

¹⁹⁾ Vergl. diese Annalen 359, 336 (1908).

ist gezeigt worden, dass das Benzoat des Benzolhydrazo-
p-kresols ein O-Ester, das Acetat dagegen ein N-Derivat ist:

obwohl beide Verbindungen durch Reduction analog ge-
bauter, am Sauerstoff acylierter Oxyazokörper entstehen.
Der Gegensatz in der Beweglichkeit der beiden Säure-
reste ist in diesem Falle so gross, dass man bisher
weder das Benzoat in die N-Form umwandeln, noch um-
gekehrt die primäre O-Form des Acetats fassen konnte.

Die Ausdehnung der Untersuchung auf zahlreiche
weitere Oxyhydrazokörper hat ergeben, dass fast immer
die O-Ester die beständige Form des Moleküls darstellen
und das obige N-Derivat zu den bislang nur vereinzelt ge-
fundenen Ausnahmen von dieser Regel gehört. Selbst das
dem Acetyl am nächsten stehende Radical, das nur wenig
schwerere Propionyl, scheint in diesen Verbindungen
nicht mehr wanderungsfähig zu sein, denn selbst die-
jenigen Oxyhydrazokörper, die N-Acetate bilden, liefern
beständige, nicht umlagerungsfähige O-Propionate. Man
hat also z. B. den Gegensatz

Diese Feststellung ist im Einklang mit Beobach-
tungen die an den *Abkömmlingen* des *Dibrom-o-oxybenzyl-
phenylhydrazins* gemacht worden sind.

Es ist bereits mitgetheilt worden — vergl. Auwers
und Dannehl a. a. O. —, dass bei der Einwirkung von
Phenylhydrazin auf das Acetat des Dibromoxybenzyl-
bromids nebeneinander die beiden isomeren N-Ester

gebildet werden, während aus dem Benzoat ausschliesslich die α -Verbindung entsteht:

Und ferner besteht der durch die Gleichungen

und

ausgedrückte Gegensatz.

Auch bei diesen Körpern scheint mit dem Acetyl die Grenze der grösseren Beweglichkeit des Säurerestes erreicht und beim Uebergang zum Propionyl bereits überschritten zu sein, denn das Propionat jenes Bromids reagirt mit Phenylhydrazin und sym. Acetylphenylhydrazin analog dem Benzoat unter Bildung der Verbindungen

Umgekehrt ist darnach zu vermuthen, dass das Radical Formyl in all den erwähnten Gruppen von Substanzen noch leichter seinen Platz wechseln wird als Acetyl, also beispielsweise manche Oxyhydrazokörper

neben beständigen O-Acetaten N-Formiate liefern werden. Von der experimentellen Prüfung dieser Frage ist vorläufig Abstand genommen worden, da die Gewinnung passender Formylverbindungen besondere Schwierigkeiten bietet.

Die Untersuchungen über die molekularen Umlagerungen acylierter Phenole mit stickstoffhaltigen Gruppen haben somit bisher — abgesehen von dem später zu besprechenden Einfluss von Substituenten — im Wesentlichen Folgendes ergeben:

1. Bei genügender Acidität des sauren Restes und hinreichender Basicität der stickstoffhaltigen Gruppe wandert unter gewöhnlichen Verhältnissen das Acyl sofort vom Sauerstoff zum Stickstoff, mag dieser das erste oder zweite oder dritte Glied einer orthoständigen Seitenkette bilden.

2. Starke Abschwächung des basischen Charakters der Amido- oder Imido-Gruppe erschwert den Platzwechsel des Acyls. In vielen Fällen unterbleibt die Umlagerung dann gänzlich.

3. Ähnlich wirkt starke Herabminderung der Acidität des Säurerestes, doch sind Fälle, dass hierdurch die Wanderung des Acyls völlig verhindert wird, bis jetzt noch nicht aufgefunden worden. Auch wo O-Ester dieser Gruppe isolierbar sind, besitzen sie nur eine gewisse Beständigkeit und können in stabilere Verbindungen übergeführt werden.

4. Solange die stickstoffhaltige Gruppe ausgeprägt basischen Charakter besitzt, vermag sie die schwersten Säurereste ebenso an sich zu ziehen wie die leichteren. In schwach basischen oder indifferenten Verbindungen spielt dagegen die relative Schwere des Säurerestes für das Zustandekommen der Umlagerungen eine wesentliche Rolle, und zwar nimmt in der Regel die Wanderungsfähigkeit der Acyle in diesen Fällen mit ihrer zunehmenden Schwere sehr rasch ab.

Experimenteller Theil.**1. Condensationsproducte aus o-Chloraceto-p-kresol und dessen Benzoat mit aromatischen Basen.**

Nach Versuchen von K. Müller.

Nach einer gelegentlichen Bemerkung von P. Friedländer²⁰⁾ ist bereits in dessen Laboratorium dieser Körper von Steiner aus *p*-Kresoläther, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid dargestellt worden. Weitere Angaben haben wir in der Litteratur nicht finden können.

Wir erhielten die Substanz auf folgende Weise:

10 g *p*-Kresolmethyläther löst man in 100 ccm Schwefelkohlenstoff, fügt die äquimolekulare Menge Chloracetylchlorid hinzu, erwärmt das Gemisch gelinde auf dem Wasserbade und trägt allmählich die doppelte Gewichtsmenge Aluminiumchlorid ein. Nach etwa 2 Stunden, wenn die Salzsäureentwicklung aufgehört hat, giebt man weitere 10 g Aluminiumchlorid hinzu, setzt das Erwärmen noch 2—3 Stunden fort und destillirt dann den Schwefelkohlenstoff ab. Nach Zugabe von Eiswasser und Salzsäure kann man das in graubraunen Brocken abgeschiedene Rohproduct zunächst aus Eisessig umkrystallisiren. Dabei scheidet sich beim Erkalten im Wesentlichen nur ein schwer lösliches Nebenproduct aus. Das Hauptproduct wird aus dem Filtrat durch Wasser ausgefällt und nach dem Trocknen mehrfach aus Ligroin und Petroläther umkrystallisirt.

Zweckmässiger behandelt man das Rohproduct mit überhitztem Wasserdampf. Das Nebenproduct bleibt zu-

²⁰⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2151 (1897).

rück; das Chloracetokresol geht ziemlich leicht über und erstarrt bereits im Kühler zu schwach gelblichen Kristallen, die bei 60° schmelzen und für die weitere Verarbeitung genügend rein sind. Einmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin genügt, um den Körper auf den constanten Schmelzpt. 63° zu bringen.²¹⁾

Die Ausbeute betrug, auch bei Verarbeitung wesentlich grösserer Mengen, 50—60% der Theorie.

Die Verbindung bildet kurze Nadelchen. Von Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig wird sie spielend leicht aufgenommen; mässig löslich ist sie in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin und Petroläther, schwer in Wasser. Die Substanz reizt sehr zu Thränen und ruft auf der Haut heftiges Brennen hervor.

0,1972 g gaben nach Carius 0,1532 AgCl.

	Ber. für C ₉ H ₉ O ₂ Cl	Gef.
Cl	19,2	19,2

In Alkalien löst sich der Körper mit gelber Farbe, die jedoch rasch in Roth übergeht. Gleichzeitig scheiden sich braunrothe Flocken ab, wie man sie auch beim Ansäuern erhält. Fehling'sche Lösung wird von der Substanz sofort reducirt; dabei färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth. Alle diese Erscheinungen zeigen an, dass das Chlorid durch Alkali in ein Cumaranderivat übergeführt wird, das dann weitere Veränderungen erleidet. Die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure besitzt eine intensive rein gelbe Farbe.

²¹⁾ Anmerkung bei der Correctur. Während des Druckes dieser Arbeit ist die gleiche Verbindung von Fries und Finck (Ber. d. d. chem. Ges. 41, 4276 beschrieben worden. Diese Autoren erhielten die Substanz durch Umlagerung des Chloracetates von *p*-Kresol mit Aluminiumchlorid und geben den Schmelzpunkt zu 65° an.

Um keinen Zweifel an der Constitution des chlorhaltigen Ketons zu lassen, haben wir es durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub in die bereits bekannte²²⁾, jedoch auch noch nicht beschriebene Stammsubstanz übergeführt. Beim Eingiessen der Lösung in angesäuertes Wasser schied sich das Acetokresol in gelblichen Flocken ab, die zweimal aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisirt wurden.

Lange, glänzende, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 50°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Mitteln, etwas löslich in Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Löst sich in Alkalien und concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe; letztere Lösung hat eine grünliche Fluorescenz. Die Substanz besitzt einen angenehmen süsslichen Geruch.

0,1442 g gaben 0,3791 CO₂ und 0,0938 H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ O ₂	Gef.
C	72,0	71,7
H	6,7	7,3

Direct erhält man dieses Keton, wenn man p-Kresolmethyläther, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid aufeinander einwirken lässt und genau wie bei der chlorhaltigen Verbindung verfährt.

Das oben erwähnte Nebenproduct bei der Darstellung des Chloracetokresols wurde als das Bisderivat von der vorstehend gegebenen Formel erkannt. Um die Substanz von beigemengter Monoverbindung völlig zu trennen, löste man sie in warmem Benzol auf, fällte durch Ligroïn wieder aus und krystallisirte sie dann noch einmal aus Eisessig um.

²²⁾ Auwers und Betteridge, Zeitschr. f. physik. Chem. **32**, 40 (1900).

Weisse, verfilzte Nadelchen. Schmelzp. 167—168°. Mässig löslich in Benzol, Aether, Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Petroläther. Gegen Alkalien und concentrirte Schwefelsäure verhält sich die Substanz wie das Monoderivat.²³⁾

0,1460 g gaben nach Carius 0,1600 AgCl.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_3Cl_2$		Gef.
Cl	27,2	27,1

Der entsprechende chlorfreie Körper, das

o, o-Di-aceto-p-kresol,

wurde zufällig gewonnen, als bei einer Friedel-Crafts'schen Synthese auf 1 Molgew. p-Kresoläther 3 Molgew. Acetylchlorid angewandt worden waren. Im Gegensatz zum Chlorderivat ging die Substanz mit Wasserdampf über und wurde von beigemengtem Monoderivat durch mehrfache Krystallisation aus Ligroin befreit.

Aus diesem Mittel scheidet sich die Verbindung bei rubigem Stehen in haarfeinen, büschelförmig angeordneten Nadeln ab, die sich beim Erschüttern in lange, derbe Prismen verwandeln. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Aether und Benzol, mässig in Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin. Die Lösung in Alkalien und concentrirter Schwefelsäure ist rein gelb. Schmelzp. 82—83°.

0,2010 g gaben 0,5045 CO₂ und 0,1167 H₂O.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$		Gef.
C	68,8	68,4
H	6,3	6,5

Das

Benzoat des o-Chloraceto-p-kresols

erhält man durch vierstündiges Erwärmen äquimolekularer Mengen von Benzoylchlorid und Oxyketon im Oelbade auf 160°. Höheres Erhitzen ist zu vermeiden,

²³⁾ Anmerkung bei der Correctur. Fries und Finck (a. a. O.) stellten den Körper aus freiem p-Kresol, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid dar und fanden denselben Schmelzpunkt.

da sonst ein Theil der Substanz unter Schwarzfärbung zerstört wird. Die Schmelze erstarrt zu einem Kuchen derber Krystalle, die nach dem Waschen mit wenig Methylalkohol schon fast rein sind. Ganz rein erhält man die Verbindung durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin und Petroläther. Die Ausbeute ist quantitativ.

Lange, glasglänzende Prismen vom Schmelzp. 92° . Leicht löslich in Eisessig und Benzol, mässig in Aether, Methyl- und Aethylalkohol, schwer in Ligroin, sehr schwer in Petroläther.

0,1884 g gaben nach Carius 0,0922 AgCl.

Ber. für $C_{16}H_{13}O_3Cl$		Gef.
Cl	12,3	12,1

N-Benzoat des *o*-Phenylglycyl-*p*-kresols,

5 g des eben beschriebenen Benzoats (1 Molgew.) und 3,3 g Anilin (2 Molgew.) wurden in 20 ccm Toluol gelöst und unter Rückfluss gekocht. Nach einiger Zeit färbte sich die Lösung tief gelbbraun und schied in reichlicher Menge Krystallkrusten von salzsaurem Anilin aus. Man saugte diese ab und erhitzte das Filtrat weiter, bis sich keine festen Producte mehr ausschieden. Im Ganzen dauerte die Reaction 8 Stunden.

Beim Eindunsten des Filtrates hinterblieb eine von Krystallen durchsetzte braune Schmiere, die zunächst mit etwas Methylalkohol verrieben wurde. Die zurückbleibende Masse erwies sich unter dem Mikroskop als ein Gemisch von langen, gelben Nadeln und farblosen, flachen Blättchen. Da nur die letzteren von verdünntem Alkali beim Erwärmen gelöst wurden, nahm man das Gemisch in warmem Alkohol auf, fügte Natronlauge hinzu und goss die Lösung in viel heisses Wasser. Der gelbe

Körper, über den später berichtet werden soll, fiel vollständig aus, während aus dem Filtrat durch Ansäuern das in etwa gleicher Menge entstandene alkalilösliche Product, das oben genannte N-Benzoat, gewonnen wurde.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Schüppchen und schmilzt bei $172,5^{\circ}$. Sie löst sich leicht in Chloroform, etwas weniger in Eisessig, noch schwerer in Aether, Alkohol und Ligroin. Die Krystalle färben sich beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure gelb, lösen sich aber fast farblos darin auf. Kochendes Alkali greift den Körper nicht an.

I. 0,2072 g gaben 0,5836 CO_2 und 0,1073 H_2O .

II. 0,2312 g „ 8,8 ccm feuchtes Stickgas bei $23,5^{\circ}$ und 743 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$	Gef.	
		I	II
C	76,5	76,8	—
H	5,5	5,8	—
N	4,1	—	4,1

Zur Umwandlung in ihr *Oxim* liess man die Substanz (1 Molgew.) mit 3 Molgew. Hydroxylaminchlorhydrat und 6 Molgew. Aetznatron in alkoholischer Lösung über Nacht stehen. Das Reactionsproduct wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Säure ausgefällt und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

Derbe, breite Nadeln, die von Eisessig leicht, von Chloroform und Aether mässig leicht, von Benzol, Alkohol und Ligroin schwer aufgenommen werden. Der Körper schmilzt bei $157\text{--}158^{\circ}$ zu einer blutrothen Masse zusammen.

0,2002 g gaben 14,0 ccm feuchtes Stickgas bei 16° und 756 mm Druck

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$	Gef.
N	7,8	8,1

Das freie

o-Phenylglycyl-*p*-kresol

wurde nach mehrfachen vergeblichen Versuchen unter folgenden Bedingungen in befriedigender Ausbeute erhalten:

Eine Lösung von 5 g Chlorid vom Schmelzp. 63° und 5,2 g Anilin in 50 g Alkohol digerirte man 1 Stunde auf dem Wasserbade und goss dann die braunroth gefärbte Flüssigkeit in Wasser. Das Reactionsproduct erstarrte nach einigem Stehen zu einer gelbbraunen, bröckeligen Masse, die zuerst mit Methylalkohol verrieben, dann aus diesem Mittel einmal und schliesslich aus Petroläther zweimal umkrystallisirt wurde.

Schwach gelbliche Nadelchen; leicht löslich in Chloroform, Aether, Eisessig und Benzol, mässig in Ligroin und Methylalkohol, schwer in Petroläther. Schmelzp. 82° bis 83° . Natronlauge löst den Körper mit gelber Farbe; desgleichen ist seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure intensiv gelb, wird aber beim Verdünnen mit Wasser farblos. In concentrirter Salzsäure löst sich die Verbindung zunächst farblos auf; beim Kratzen scheiden sich weisse Krystalle eines Chlorhydrats aus, die auf Zusatz von viel Wasser wieder in Lösung gehen. Ammoniak oder Soda fällen die Base wieder aus.

0,1570 g gaben 8,5 ccm feuchtes Stickgas bei 22° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$	Gef.
N	5,8	6,1

Wurde die Verbindung mit der gleichen Menge Benzoylchlorid 3 Stunden auf 150° erhitzt, so entstand eine zähe Masse, aus der durch Behandlung mit Methylalkohol leicht das oben beschriebene Benzoat vom Schmelzp. $172,5^{\circ}$ isolirt werden konnte.

Bei einem zweiten Versuch löste man, um womöglich das isomere O-Benzoat zu erhalten,²⁴⁾ gleiche Ge-

²⁴⁾ Als seiner Zeit (Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3899 [1904]) untersucht wurde, welche Körperklassen bei der Acylierung in Pyridin O-Ester statt N-Derivate liefern, wurde bereits die Vermuthung ausgesprochen, dass hierzu ausser den Oxybenzylarylaminen und den Phenylhydrazonen aromatischer Oxyaldehyde auch Verbindungen vom Typus der *Oxydiphenylamine* gehören würden. Dies ist, wie seiner Zeit von K. Sonnenstuhl angestellte Versuche beweisen, thatsächlich der Fall.

wichtstheile der beiden Substanzen in der 8 fachen Menge kalten Pyridins auf und goss die Lösung nach 8 Stunden in überschüssige 5%ige Schwefelsäure ein. Es schied sich ein festes Product aus, das aus einem in Alkohol schwer und einem darin leicht löslichen Theil bestand. Ersterer erwies sich wiederum als das bei $172,5^{\circ}$ schmelzende Benzoat. Der Schmelzpunkt des anderen Bestandtheiles blieb trotz mehrfachen Umkrystallisirens unscharf. Wahrscheinlich lag ein Gemisch von unveränderter Base und N-Benzoat in ihm vor. Jedenfalls

Behandelt man das nach der Methode von Calm (Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2786 [1883]) leicht zugängliche *m*-Oxydiphenylamin in Pyridin mit 1 oder 2 Molgew. Benzoylchlorid, so erhält man jedesmal eine Monobenzoylverbindung, die aus heissem Alkohol in diamantglänzenden Nadelchen krystallisirt und bei $125,5 - 126,5^{\circ}$ schmilzt.

0,1842 g gaben 8,0 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{15}O_2N$	Gef.
N	4,8	4,9

Der Körper ist in Aether und Benzol leicht löslich, mässig in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin. Durch alkoholisches Alkali wird er leicht in die Ausgangsubstanz, das *m*-Oxydiphenylamin vom Schmelzp. $81,5 - 82^{\circ}$ zurückverwandelt; in wässrigen Laugen ist er unlöslich.

Dass die Verbindung entsprechend diesen Eigenschaften das *O*-Benzoat des Oxydiphenylamins darstellt, wurde überdiess durch die Darstellung des isomeren *N*-Benzoats bewiesen. Man erhitze zu diesem Zweck die Monobenzoylverbindung mit überschüssigem Benzoylchlorid mehrere Stunden auf $150 - 160^{\circ}$, arbeitete das Reactionsproduct in üblicher Weise auf und digerirte das entstandene, noch ölige Dibenzoat ohne weitere Reinigung mit alkoholischer Natronlauge. Aus der mit Wasser verdünnten klaren Lösung fällte Kohlensäure einen festen Körper aus, der aus verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen erhalten wurde, bei 201° schmolz und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der *O*-Ester zeigte.

Die Analyse bewies, dass das isomere N-Benzoat vorlag.

0,2295 g gaben 9,7 ccm feuchtes Stickgas bei 14° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{15}O_2N$	Gef.
N	4,8	5,0

enthielt das Product kein O-Benzoat, da es von verdünntem kalten Alkali glatt aufgenommen wurde.

N-Benzooat des o-(p)-Tolylglycyl-p-kresols.

Mit p-Toluidin setzt sich die Benzoylverbindung des o-Chloraceto-p-kresols ganz ähnlich um wie mit Anilin. Auch bei dieser Reaction entstehen ein intensiv gelb gefärbtes, alkaliunlösliches Product und eine weisse alkalilösliche und gegen kochendes Alkali beständige Verbindung, in der das oben genannte N-Benzooat vorliegt.

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in schönen, silberglänzenden Blättchen und schmilzt bei 193,5°.

0,1646 g gaben 6,2 ccm feuchtes Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{21}O_3N$	Gef.
N	3,9	4,2

Auch aus o-Toluidin entstehen entsprechende Producte, doch geht die Umsetzung in diesem Fall so langsam vor sich, dass nach 12 stündigem Kochen noch grosse Mengen unveränderter Ausgangsmaterialien vorhanden waren. In Folge dessen waren die Ausbeuten an den beiden Reactionsproducten so gering, dass von ihrer Untersuchung vorläufig abgesehen wurde.

2. Condensationsproduct aus Dibrom-o-acetoxybenzylbromid und p-Nitrophenylhydrazin.

Nach Versuchen von H. Dannehl.

Eine alkoholische Lösung von 1 Molgew. des Acetats vom Dibromoxybenzylbromid und 2 Molgew. p-Nitrophenylhydrazin wurde 8 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Nach beendigter Reaction filtrirte man das ausgeschiedene bromwasserstoffsäure p-Nitrophenylhydrazin ab, liess das Filtrat eindunsten, verrieb den festen Rückstand mit Methylalkohol und krystallisirte ihn dann aus Alkohol um. Ohne Schwierigkeit erhielt man so in befriedigender Ausbeute ein einheitliches Product, das

scharf und constant bei 258—259° unter Zersetzung schmolz.

Die Verbindung ist chocoladenbraun gefärbt, löst sich in den gebräuchlichen organischen Mitteln nur schwer und wird von Laugen mit weinrother Farbe aufgenommen.

0,1658 g gaben 13,6 ccm feuchtes Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_4N_2Br_2$	Gef.
N	9,1	9,2

Um die Constitution dieser Acetylverbindung festzustellen, condensirte man unter den gleichen Bedingungen Dibrom-o-oxybenzylbromid mit symmetrischem Acetyl-p-nitrophenylhydrazin. Auch die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschah in derselben Weise. Wiederum erhielt man als einziges Condensationsproduct den Körper vom Schmelzp. 258—259°.

Da nach früheren Versuchen diese Umsetzung nur nach der Gleichung

vor sich gegangen sein konnte, stellt der Körper das *N_α-Acetat des Dibrom-p-oxybenzyl-p-nitrophenylhydrazins* dar. Bei der erstbeschriebenen Reaction ist somit das Acetyl ausschliesslich an das α-ständige Stickstoffatom gewandert.

3. Carbanilidverbindungen von o-Amidophenolen.

Nach Versuchen von F. Eisenlohr.

Phenylurethan des 6-Chlor-2'-methyl-5'-oxybenzidins.

Das Phenylurethan des m-Chlorbenzol-azo-p-kresols und dessen Reductionsproduct wurden nach den Angaben

von H. Goldschmidt und Löw-Beer²⁵⁾ gewonnen und entsprachen in jeder Beziehung der von diesen Forschern gegebenen Beschreibung.

Auch die Umlagerung der Hydrazoverbindung in ein Benzidinderivat führten wir nach Vorschrift aus; nur fanden wir, dass man sofort ein wasserfreies Präparat erhält, wenn man die Lösung des Körpers über Nacht mit Chlorcalcium trocknet und ihn dann auskrystallisiren lässt. Ohne weitere Reinigung besaßen die Krystalle den constanten, von Goldschmidt und Löw-Beer gefundenen Schmelzpunkt 134°.

Den Gründen, aus denen diese Chemiker für die Substanz die Formel

folgerten, können wir noch einen weiteren anreihen. Lässt man zu einer stark verdünnten salzsauren Lösung des Körpers eine Nitritlösung von bekanntem Gehalt tropfen, so verbraucht 1 Molgew. der Base genau 2 Molgew. Nitrit, entsprechend der Diazotirung von zwei freien Amidgruppen.

Das Urethan ist ziemlich beständig, denn es wird beispielsweise durch einstündiges Kochen seiner toluolischen Lösung nicht verändert.

Eine Umwandlung tritt dagegen ein, wenn man es mit dem specifischen umlagernden Agens, Eisessig, behandelt. Nach ein- bis zweistündigem Kochen erhielt man eine gut krystallisierte Substanz, die glatt in wässrigem Alkali löslich war. Die Menge reichte zu einer Analyse nicht aus, doch lassen die Erfahrungen, die bei der Reduction des Phenylurethans vom o-Nitrop-kresol gemacht wurden, keinen Zweifel daran, dass eine

²⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1110 (1905).

Wanderung des Restes $-(O.NH.C_6H_5)$ zum Stickstoff stattgefunden hatte.

Dass das Ausgangsmaterial nicht etwa durch die heisse Essigsäure verseift und dadurch alkalilöslich geworden war, geht daraus hervor, dass beispielsweise das eben erwähnte Urethan des Nitrokresols auch durch andauerndes Kochen mit Eisessig nicht im Geringsten verändert wird.

Phenylcyanat reagiert mit dem Nitrokresol nur schwierig, denn weder bei Zimmertemperatur noch bei 100° fand bei unseren Versuchen eine Vereinigung statt. Erhitzt man das Gemisch aber höher, so entsteht das gewünschte Urethan. Am besten waren die Ausbeuten, wenn Gemenge von 6 Gewichtstheilen Nitrokresol und 5 Gewichtstheilen Phenylcyanat ungefähr 20 Stunden im Rohr auf $120-130^\circ$ erhitzt wurden. Zusatz eines Körnchens gegläuhter Soda beschleunigte die Umsetzung etwas, jedoch nicht wesentlich.

Der Rohrinhalt war entweder eine krystallinische Masse oder eine trübe, zähe Flüssigkeit, die beim Kratzen und Impfen gleichfalls bald völlig zu erstarren pflegte. Aus Benzol scheidet sich die Verbindung in hell-goldgelben Krystallen ab, die bei 102° schmelzen.

0,2348 g gaben 21,0 ccm feuchtes Stickgas bei $16,5^\circ$ und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_4N_3$	Gef.
N	10,3	10,2

Um diese Verbindung, die möglicher Weise direct bei der Reduction des obigen Nitrokörpers durch Um-

lagerung entstehen konnte, kennen zu lernen, stellten wir sie aus Amidokresol und Phenylcyanat dar. Die Reaction fand rasch bei gewöhnlicher Temperatur statt und lieferte ein Product, das nach dem Umkrystallisiren aus Benzol anscheinend constant bei 142—143° schmolz, jedoch beim Lösen in Natronlauge einen kleinen Rückstand hinterliess. Es wurde daher die ganze Menge mit Alkali behandelt und der Harnstoff aus dem Filtrat durch Salzsäure ausgefällt. Nunmehr lag der Schmelzpunkt bei 158—159° und veränderte sich auch beim Umkrystallisiren aus Benzol nicht mehr. Die Verbindung bildet feine, seidenglänzende Nadeln.

0,1647 g gaben 17,0 ccm feuchtes Stickgas bei 21° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_2$	Gef.
N	11,6	11,8

Zur Reduction des Phenylurethans vom *o*-Nitro-*p*-kresol fügte man zu dessen alkoholischer Lösung unter guter Kühlung abwechselnd Zinkstaub und einige Tropfen Eisessig, bis die Flüssigkeit völlig entfärbt war. Dann wurde das Zink durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat im Freien bei niedriger Temperatur eingedunstet.

Regelmässig hinterblieben farblose oder schwach gefärbte Krystallmassen, die meist nur zum Theil in verdünnter Salzsäure löslich waren, also Gemische des *O*-Carbanilidoderivates mit dem *N*-Isomeren oder einer Benzenylverbindung darstellten. Eine ausschliessliche oder fast ausschliessliche Bildung des glatt in Säuren löslichen *O*-Derivates haben wir nur in vereinzelt Fällen erzielen können, obwohl möglichst vorsichtig gearbeitet und auch der Zinkstaub gewechselt wurde, da

dessen Beschaffenheit von Einfluss auf den Verlauf der Reaction zu sein schien.

Die annähernd reinen Producte konnten leicht durch Verreiben oder gelinde Digestion mit Aether völlig gereinigt werden, da die Substanz in diesem Mittel recht schwer löslich ist. Man erhielt auf diese Weise das O-Urethan in weissen Krystallen vom Schmelzp. 169°; auch wenn die Substanz aus viel warmem Aether umkrystallisirt wurde, schmolz sie bei der gleichen Temperatur.

0,0901 g gaben 8,9 ccm feuchtes Stickgas bei 20° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{14}O_3N_2$	Gef.
N	11,6	11,3

Auch dieses O-Urethan wird durch heissen Eisessig verändert, wobei je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Substanzen oder Gemische von solchen entstehen. Näher untersucht haben wir diese Producte nicht, da die Beschaffung grösserer Mengen völlig reinen Urethans unverhältnissmässig viel Zeit und Mühe gekostet haben würde, und die Umlagerungsfähigkeit des O-Esters ausser Zweifel gestellt war. Führt man nämlich die Reduction des Nitrokörpers ohne Kühlung durch, so entstand statt des Urethans der oben beschriebene Harnstoff vom Schmelzp. 158—159°.

4. Untersuchungen über die Umlagerungsfähigkeit von Propionylverbindungen.

Nach Versuchen von W. Hirt und K. Müller.

Propionyl-benzol-azo-p-kresol und seine Reductionsproducte. (H.)

Benzol-azo-p-kresol wurde durch Digestion mit Propionylchlorid in sein Propionat übergeführt und dieses durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Feine, hellrothe Nadelchen vom Schmelzpt. 48—49°. In der Kälte mässig löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, leicht in Aether und Benzol.

0,1617 g gaben 15,4 ccm feuchtes Stickgas bei 23° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	10,5	10,6

Die Reduction des Körpers zur *Hydrazoverbindung* geschah mit Hilfe von Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung und wurde in derselben Weise durchgeführt wie bei dem entsprechenden Acetat.²⁶⁾ Auf Zusatz von Wasser schieden sich etwas grünlich gefärbte Flocken aus, die nach dem Trocknen unter Dunkelfärbung und vorhergehendem Erweichen bei 100° schmolzen. Umkrystallisiren liess sich der Körper, wie die meisten dieser Hydrazoderivate, nicht,²⁷⁾ da sich seine Lösungen, auch wenn Kohlendioxyd durchgeleitet wurde, schwarz färbten und verschmierten.

0,1386 g gaben 12,5 ccm feuchtes Stickgas bei 23° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	10,4	10,0

Die Verbindung ist in wässrigem Alkali unlöslich.

Nach der *reductiven Spaltung* des Körpers, die mit 3,5 g Substanz in der üblichen²⁸⁾ Weise vorgenommen wurde, liess sich aus dem Reaktionsgemisch mit Wasserdampf *Anilin* abtreiben, während aus dem Rückstand das bei 105° schmelzende *Propionanilid*²⁹⁾ isolirt wurde.

Um ganz sicher zu sein, dass das Anilin nicht etwa erst bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch Verseifung aus Propionanilid entstanden sei, löste man

²⁶⁾ Vergl. Auwers und Eckardt, diese Annalen **359**, 370 (1908).

²⁷⁾ Vergl. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 410 f. (1908).

²⁸⁾ Vergl. Auwers, a. a. O.

²⁹⁾ Kelbe, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1200 (1883).

eine Probe reines Propionanilid in ungefähr 5%iger Natronlauge und leitete Wasserdampf hindurch. Obwohl diese Bedingungen für eine Verseifung wesentlich günstiger waren, als die bei dem Hauptversuch, liess sich doch im Destillat kein Anilin nachweisen.

Nach den in früheren Arbeiten gemachten Ausführungen geht aus dem Verlauf der reductiven Spaltung mit Sicherheit hervor, dass der beschriebene Hydrazokörper entsprechend seiner Alkaliunlöslichkeit ein *N*-Propionat ist, und seine Spaltung dem Schema

entspricht.

Da für das Acetat des Benzolhydrazo-*p*-kresols seiner Zeit mit gleicher Sicherheit nachgewiesen worden ist, dass es ein *N*-Ester von der Formel

ist, so ergibt sich für die beiden Radicale Acetyl und Propionyl ein deutlicher Unterschied in der Wanderfähigkeit.

Propionyl-p-toluol-azo-p-kresol und seine Reductionsproducte. (H.)

Dieses *Propionat* konnte weder durch Erhitzen des Azokörpers mit Propionylchlorid im Oelbade, noch nach der Claisen'schen Methode gewonnen werden, entstand

dagegen leicht beim Kochen des Phenols mit Propionsäureanhydrid.

Schöne, dunkelrothe Blättchen aus Ligroïn. Leicht löslich in Aether und Benzol, mässig in Methyl- und Aethylalkohol, schwerer in Eisessig und Ligroïn. Schmelzpunkt 62°.

0,1280 g gaben 11,2 ccm feuchtes Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_2N_2$	Gef.
N	9,9	10,3

Vorsichtige Reduction des Körpers mit Natriumamalgam lieferte die *Hydrazoverbindung* in rein weissen Blättchen, die sich aber gleichfalls beim Umkrystallisiren veränderten. Der höchste an den direct erhaltenen Producten beobachtete Schmelzpunkt lag bei 105°; andere Präparate schmolzen bei 95° und 100°. In Alkali ist der Körper unlöslich.

0,0434 g gaben 3,8 ccm feuchtes Stickgas bei 18° und 762 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_2N_2$	Gef.
N	9,9	10,1

Bei der *reductiven Spaltung* wurden aus den Reactionproducten ohne Schwierigkeit reines *p-Toluidin* vom Schmelzp. 45° und *Propion-p-toluid* isolirt, das den von Norton²⁹⁾ und Livermoore³⁰⁾ angegebenen Schmelzpunkt 123° besass.

Alkaliunlöslichkeit und Natur der Spaltungsproducte zeigen, dass diese Hydrazoverbindung gleichfalls ein *O-Propionat* ist. Bei der Reduction des entsprechenden Acetates entsteht dagegen ein hydrirtes *N-Acetat*; man findet also hier den gleichen Unterschied in der Beweglichkeit der beiden Säurereste.

³⁰⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2270 (1887).

N_α-Propionat des Dibrom-o-oxybenzylphenylhydrazins,

Zur Gewinnung des *Propionates* vom *Dibromoxybenzylbromid* digerirte man das Bromid mit der doppelten Gewichtsmenge Propionylchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbade, destillirte das überschüssige Säurechlorid nach Möglichkeit ab, zerstörte den Rest durch Methylalkohol und liess nun in einer Schale eindunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Methylalkohol gewaschen und zweimal aus Ligroïn umkrystallisirt.

Weisse, verfilzte Nadelchen vom Schmelzp. 89°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, mässig in Aether und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroïn.

0,2940 g gaben nach Carius 0,4136 AgBr.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_2$		Gef.
Br	59,9	59,9

2 g = 1 Molgew. dieses Propionates und 1,1 g = 2 Molgew. Phenylhydrazin wurden in benzolischer Lösung so lange gekocht, bis keine weitere Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Phenylhydrazin erfolgte. Das eingedunstete Filtrat hinterliess einen krystallinischen Rückstand, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 164° schmolz.

0,1164 g gaben nach Carius 0,1018 AgBr.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$		Gef.
Br	37,4	37,2

Perlmutterglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, etwas weniger in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Aether, schwer in Alkohol und Ligroïn, sehr wenig in Petroläther. Alkalilöslich.

Die gleiche Verbindung wurde erhalten, als man Dibromoxybenzylbromid (2 g) und das nach E. Bamberger³¹⁾

³¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2632 (1898).

dargestellte sym. Propionylphenylhydrazin (1,9 g) in derselben Weise auf einander einwirken liess. Der Körper stellt somit das in der Ueberschrift genannte *N_α-Propionat* dar. Das isomere *β*-Derivat, das nach Analogie der Umsetzung des Dibromacetoxybenzylbromids mit Phenylhydrazin bei dem ersten Versuch neben der *α*-Verbindung hätte entstehen können, liess sich nicht nachweisen. Somit ist das Propionyl im Gegensatz zum Acetyl ausschliesslich an das *α*-ständige Stickstoffatom gewandert.

O-Propionat-N_α-Acetat

des Dibromoxybenzylphenylhydrazins. (M.)

Das oben beschriebene Propionat des Dibromoxybenzylbromids (1,4 g) und sym. Acetylphenylhydrazin (1 g) wurden in benzolischer Lösung 6 Stunden gekocht. Das in üblicher Weise isolirte Condensationsproduct war ein alkalionlöslicher Körper, der aus Methylalkohol in glänzenden Blättchen krystallisirte und bei 188—189° schmolz. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol, wenig in Aether und Ligroin.

0,0708 g gaben nach Carius 0,0568 AgBr.

Ber. für $C_{18}H_{18}O_3N_2Br_2$		Gef.
Br	34,0	34,1

Die Unlöslichkeit der Substanz in wässrigen Laugen beweist, dass der Propionsäurerest nicht wie im analogen Fall das Acetyl an das *β*-ständige Stickstoffatom gewandert, sondern am Sauerstoff verblieben ist. Auch durch tagelanges Kochen mit Eisessig war keine nachträgliche Umlagerung des Körpers zu erzielen.