

#### 412. A. Schillinger und S. Wleügel: Ueber Anthroxanaldehyd und Anthroxansäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Nachdem Baeyer durch seine in den Jahren 1879/80 ausgeführten Untersuchungen zu der Ansicht gekommen war, dass alle Orthoamidverbindungen, welche in der Seitenkette das zweite oder dritte Kohlenstoffatom in Form der Alkohol-, Aldehyd-, Aceton- oder Säuregruppe enthalten, unter Wasserabspaltung Glieder der Indol- oder Chinolinreihe zu liefern im Stande sind<sup>1)</sup>, suchte er auf diesem Wege durch Darstellung des Orthonitrophenylessigsäurealdehydes zu einer einfachen Synthese des Indols zu gelangen. Da die direkte Nitrirung des Phenylessigsäurealdehydes wenig Aussicht auf Erfolg hatte, destillirte er Orthonitrophenyloxyacrylsäure mit Wasserdämpfen<sup>2)</sup> in der Erwartung hierbei den gewünschten Körper zu erhalten, nachdem er sich vorher überzeugt hatte, dass die Phenyloxyacrylsäure unter diesen Umständen Phenylessigsäurealdehyd liefert. Als jedoch nach diesem Verfahren ganz andere nicht in Indol überführbare Produkte erhalten wurden, veranlasste er den Einen (S) von uns dieselben unter seiner Leitung einer Untersuchung zu unterwerfen, die aber wegen einer Veränderung in der Lebensstellung von diesem nicht vollendet werden konnte. Der Andere (W) hat nun die angefangene Arbeit aufgenommen und so weit gefördert, dass eine Veröffentlichung der gewonnenen Resultate rathsam erscheint, obgleich die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

#### Anthroxanaldehyd.

Destillirt man eine Lösung von 1 Theil Orthonitrophenyloxyacrylsäure in 40 Theilen Wasser im Dampfstrom, so geht mit dem Wasser ein gelbliches Oel über, welches zum grössten Theil darin gelöst bleibt. Das ätherische Extrakt des Destillats hinterlässt nach dem Entfernen des Aethers ein Oel, welches aus einer Lösung des Anthroxanaldehydes in Anthranil<sup>3)</sup> besteht und ersteren entweder sogleich oder nach einigem Stehen in Form gelblicher Krystalle ausscheidet.

Da die Ausbeute an dem neuen Körper hierbei eine geringe ist, wurden sehr viele Versuche zur Ermittlung eines besseren Verfahrens angestellt, welche indessen keinen durchschlagenden Erfolg hatten. Am besten bewährte sich noch folgende Methode.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 123.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 2262.

<sup>3)</sup> Friedländer und Henriquez, diese Berichte XV, 2105.

Eine Lösung von Orthonitrophenyloxyacrylsäure in dem gleichen Gewichte Eisessig wird einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, dann mit Wasser verdünnt mit Kreide neutralisirt und endlich im Dampfstrom so lange destillirt, bis das Uebergehende nach Zusatz von Ammoniak und Zinkstaub nicht mehr eine Rothfärbung zeigt. Der mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Auszug des Destillates hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers eine mit Anthranil durchfeuchtete Krystallmasse von Anthroxanaldehyd, deren Gewicht etwa 10 pCt. der angewendeten Substanz beträgt. Zur Entfernung des Anthranils kocht man dieselbe mit Ligroin aus, in welchem die neue Substanz ziemlich schwer löslich ist.

Aus der heissen Ligroinlösung scheidet sich beim Erkalten der Anthroxanaldehyd in Form langer, gelblicher Nadeln ab, welche einen schwach aromatischen, stechenden Geruch besitzen. Er löst sich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten fast völlig ebenfalls in gelblichen Nadeln ab. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig und reizt dann stark zum Niesen. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er mit Ausnahme des Ligroins leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 72.5, bei vorsichtigem weiteren Erhitzen sublimirt er unzersetzt.

Die Analyse ergab Zahlen, welche zu der Formel  $C_8H_5NO_2$  führen:

	Berechnet	Gefunden
C	65.31	65.34 pCt.
H	3.40	3.54 »

Der Körper ist also mit Isatin isomer.

Der Anthroxanaldehyd zeigt eine Reihe charakteristischer Reaktionen.

Eine Lösung in sehr verdünntem wässrigen Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Zinkstaub bei gelindem Erwärmen intensiv rothviolett.

Kocht man eine wässrige Lösung, welche zugleich Anthranil enthält, wie sie z. B. bei der Darstellung des Aldehydes gewonnen wird, unter Zusatz von viel Eisenvitriol, so scheiden sich feine seiden-glänzende Nadeln von rother Farbe ab, welche durch Lösen in Chloroform von etwas beigemengtem Eisenoxyd getrennt werden können. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt eine rothe kristallinische Masse, welche kein Eisen enthält, über 215° unter Zersetzung schmilzt und basische Eigenschaften besitzt. Der Anthroxanaldehyd allein zeigt diese Reaktion eben so wenig wie das Anthranil.

Der Anthroxanaldehyd verhält sich endlich in allen Beziehungen wie ein Aldehyd. Er ist leicht löslich in concentrirter Natriumbisulfatlösung und lässt sich daraus erst nach dem Ansäuern mit einer starken

Säure vermittelt Aether ausziehen. Fuchsinschweflige Säure wird beim Schütteln damit intensiv roth gefärbt. Ammoniak wirkt energisch darauf ein, die anfangs klare Lösung trübt sich in kurzer Zeit unter Abscheidung von farblosen Oeltropfen, die sich allmählich in weisse Flocken verwandeln.

Anilin löst den Aldehyd unter Erwärmung und Bildung eines Oeles, welches in grossen fächerförmigen Krystallen erstarrt, die bei circa 40° schmelzen. Oxydationsmittel verwandeln den Aldehyd in die entsprechende Säure.

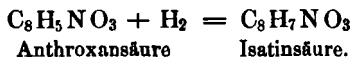
#### Anthroxansäure.

Der Anthroxanaldehyd wird in wässriger Lösung durch frisch gefälltes Silberoxyd, oder ammoniakalische Silberlösung oder auch Kaliumpermanganat zu Anthroxansäure oxydirt. Zur Darstellung derselben versetzt man am besten eine abgekühlte Lösung des Aldehydes in sehr verdünnter Natronlauge mit einem Male mit der berechneten Menge einer 4 procentigen Permanganatlösung, filtrirt, säuert ganz schwach an und behandelt die Flüssigkeit in der Wärme mit Thierkohle. Aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Anthroxansäure in Form feiner, verfilzter weisser Nadeln ab. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel  $C_8H_5NO_3$  entsprechen:

	Berechnet	Gefunden
C	58.89	58.78 pCt.
H	3.07	3.28 »

Die Säure kann leicht aus Wasser umkrystallisirt werden, da sie in heissem ziemlich, in kaltem fast gar nicht löslich ist. Sie löst sich ferner in Aceton leicht, schwieriger in Eisessig und noch weniger in Benzol und anderen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 190—191°, doch tritt bei dieser Temperatur schon Zersetzung ein. Sie ist eine starke Säure und zersetzt kohlen saure Alkalien schon in der Kälte. Basische Eigenschaften konnten an ihr nicht wahrgenommen werden.

Löst man die Anthroxansäure in verdünntem Ammoniak und fügt unter gelindem Erwärmen eine Eisenvitriollösung hinzu, so erhält man nach dem Abfiltriren des gebildeten Eisenoxyds eine gelbliche Flüssigkeit, aus der sich nach dem Ansäuern Isatin extrahiren lässt. Die Reaction, welche fast quantitativ verläuft, entspricht folgender Gleichung:



## Theoretisches.

Für die Aufstellung einer rationellen Formel der Anthroxanverbindungen kommen wesentlich zwei Punkte in Betracht, nämlich das Vorhandensein der Aldehyd- und der Säuregruppe, und zweitens die leichte Ueberführung der Anthroxansäure in Isatinsäure durch ein schwaches Reduktionsmittel.

Man könnte hiernach vermuthen, dass die Anthroxansäure nichts anderes als Azophenylglyoxylsäure



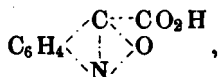
sei, welche eine den Resultaten der Analyse entsprechende Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$  besitzt und durch Reduktion in Isatinsäure überführbar sein muss, indessen sprechen mehrere Gründe gegen diese Annahme.

Zunächst ist die Anthroxansäure farblos und in Wasser schwer löslich, während die Azophenylglyoxylsäure der Analogie nach gelb und in Wasser leicht löslich sein sollte. Ferner giebt dieselbe mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure nicht die für die Phenylglyoxylsäure charakteristische rothe Färbung, und endlich ist es höchst unwahrscheinlich, dass ein Aldehyd von der Zusammensetzung



die Eigenschaften des Anthroxanaldehydes, mit Wasser leicht flüchtig und darin schwer löslich zu sein, besitzen würde.

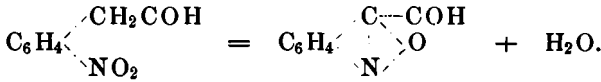
Nimmt man dagegen die Molekulargrösse der Anthroxansäure halb so gross an, so ergibt sich unter Berücksichtigung des Vorhandenseins der Carboxylgruppe und der Ueberführung in Isatin als einfachster Ausdruck der Constitution die Formel,



welche zugleich die einzig mögliche ist, wenn man den vorhandenen Analogien Rechnung trägt. Diese Formel, welche die Anthroxansäure an die Seite der Isatogensäure stellt, erklärt in der That sowohl ihre Entstehung als auch ihr Verhalten auf's Beste.

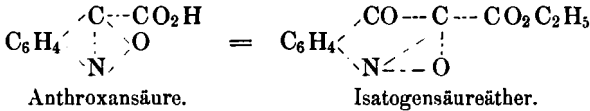
Die Orthonitrophenyloxyacrylsäure sollte beim Destilliren mit Wasser eigentlich entsprechend dem Verhalten der nichtnitrirten Verbindung Orthonitrophenylessigsäurealdehyd geben. Da man nun aber aus Baeyer's Untersuchungen weiss, dass die in der Orthostellung befindliche Nitrogruppe mit grosser Energie auf eine in Umbildung begriffene Seitenkette einwirkt, so ist es nicht zu verwundern, dass in diesem Falle das an und für sich ziemlich labile  $\text{CH}_2$  des Phenylessigsäurealdehydes unter diesen Umständen angegriffen und durch eine mit Wasserabspaltung verbundene Verschmelzung mit der Nitro-

gruppe in die von Baeyer Carbazoxygruppe genannte Form übergeführt wird:



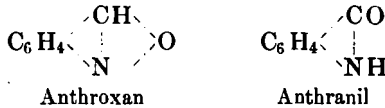
Orthonitrophenyllessigsäurealdehyd.
Anthroxanaldehyd.

Die Anthroxansäure würde sich demnach von der Isatogensäure nur dadurch unterscheiden, dass die Carbazoxygruppe das eine Mal das erste, das andre Mal das zweite Kohlenstoffatom der Seitenkette enthält:

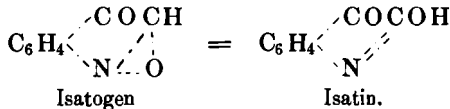


Das Verhalten der Anthroxansäure stimmt mit dieser Annahme vollständig überein, indem sie ja durch gelinde Reduktionsmittel in ähnlicher Weise reducirt wird wie der Isatogensäureäther.

Grosses Interesse würde nach dem Gesagten die Abspaltung von Kohlensäure von der Anthroxansäure haben, da man erwarten könnte, dadurch zu dem freien Anthroxan zu gelangen. Leider missglückten aber alle in dieser Richtung angestellten Versuche, indem sowohl beim Erhitzen mit Wasser auf 200° als auch beim Destilliren mit Kalk eine tief eingreifende Zersetzung stattfand. Ob ein solches Anthroxan, welches nach den Untersuchungen von Friedländer und Wleügel mit Anthranil isomer sein müsste:



überhaupt existenzfähig ist, erscheint sehr fraglich, da es ebensowenig gelungen ist, das freie Isatogen darzustellen, und das gleichzeitige Auftreten des Anthranils bei der Darstellung des Anthroxanaldehydes es wahrscheinlich macht, dass das Anthroxan sich ebenso zu Anthranil umlagert wie das Isatogen zu Isatin.



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---