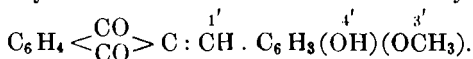


Analyse: Ber. für $C_{17}H_{10}O_4$.

Procente: C 73.38, H 3.59,
Gef. » » 73.09, 72.98, » 3.64, 3.74.

3'.4'-Dioxybenzalindandion-3'-monomethyläther.



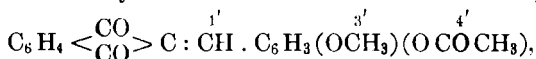
Mit derselben Leichtigkeit wie der Protocatechualdehyd und das Piperonal condensirt sich auch das Vanillin mit dem Indandion. Das Reactionsproduct kann aus Pyridin-Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisirt werden und bildet intensiv gelbgefärbte, lange Nadeln, die bei 212° schmelzen. In Alkalien löst es sich mit gelblich-rother Farbe, von concentrirter Schwefelsäure wird es mit kirschrother Farbe aufgenommen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}O_4$.

Procente: C 72.85, H 4.28.
Gef. » » 73.05, « 4.27.

Der in üblicher Weise dargestellte

Acetyl-3'.4'-Dioxybenzalindandion-3'-monomethyläther,



krystallisirt aus Eisessig-Alkohol in gelben, rosettenförmig gruppirten Nadeln, die bei $184-185^\circ$ schmelzen.

— Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}O_5$.

Procente: C 70.81, H 4.34.
Gef. » » 70.82, « 4.20.

Bern, Universitätslaborium.

214. M. Kowalski und St. Niementowski: Ueber die Amidine der Anthranilsäuren.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 3. März 1897.]

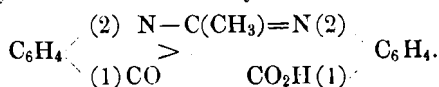
(Eingegangen am 19. Mai.)

Bei der Untersuchung der Acet-*m*-homoanthranilsäure¹⁾ hat der Eine von uns vor mehreren Jahren die Beobachtung gemacht, dass jene Säure von einem schön krystallisirenden Nebenproducte begleitet wird. Wir glaubten anfänglich, der Körper sei das Derivat einer Verunreinigung der zur Acetylierung verwandten *m*-Homoanthranilsäure, doch bald erkannten wir ihn als ein inneres Anhydrid der

¹⁾ Stefan v. Niementowski, Journ. prakt. Chem. [2] 40, 19; diese Berichte 21, 1534.

Aethenyldi-*m*-homoanthranilsäure, also ein Glied der längst bekannten Amidine. Die Entdeckung dieser Substanz bewog uns auch analoge, von der leichter zugänglichen Anthranilsäure derivirende Körper in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Gelegentlich einer anderen Arbeit, deren Zweck die Synthese des Kynurins war und über welche später berichtet werden soll, haben wir gefunden, dass die Einwirkung der Brenztraubensäure auf die Anthranilsäure je nach den Bedingungen der Reaction verschieden verlaufen kann. Als Product der directen Einwirkung beider Substanzen, sowohl beim Erhitzen für sich als auch in indifferenten Lösungsmitteln entsteht ein Amidin, dessen Formel durch Darstellung eines Phenylhydrazons controllirt werden konnte. In dieser Mittheilung stellen wir die bei verschiedenen Anlässen gewonnenen experimentellen Resultate zusammen, weil sie sämmtlich der Klasse der Amidine angehörende Körper betreffen.

Anhydrid der Aethenyldianthranilsäure,



Die Amidine werden in der Regel durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, z. B. Phosphortrichlorid, auf Acidyloderivate aromatischer Amine dargestellt. In geringen Mengen entstehen öfters diese Basen bei lang andauerndem Kochen der Amine mit wasserfreien organischen Säuren oder besser deren Anhydriden. So bildet sich z. B.

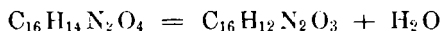
etwas Aethenyldianilin, $\text{C} \cdot (\text{CH}_3) \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, bei fortgesetztem Kochen

von Anilin mit Eisessig, natürlich neben Acetanilid als Hauptproduct. Aehnlich ist die Sachlage bei der Anthranilsäure, nur muss in diesem Falle an Stelle von Eisessig, Essigsäureanhydrid treten. Durch Eisessig gelingt nämlich auch nach mehreren Stunden die Ueberführung in das Acetylderivat nicht, wahrscheinlich in Folge der ausgeprägt sauren Natur dieser Verbindung. Erst bei Anwendung von Essigsäureanhydrid ($2\frac{1}{2}$ Mol.) zur Acetylirung der Anthranilsäure (1 Mol.) entsteht nach 50-stündigem Kochen in grösseren Mengen das gesuchte Amidin. In besseren Ausbeuten entsteht das Amidin bei der Anwesenheit von Condensationsmitteln, z. B. Zinkchlorid, in obigem Gemische, oder noch zweckmässiger, wenn man dort die Anthranilsäure durch besonders dargestellte Acetanthranilsäure ersetzt. Nach diesem Verfahren besteht das Reactionsproduct aus zwei verschiedenen Amidinen und noch anderen, oberhalb 300° schmelzenden, näher noch nicht untersuchten Körpern, deren Menge desto grösser ist, je länger die Einwirkungsdauer und je höher die Temperatur des Bades während der Reaction war. Die Trennung der Körper erfolgt nach Ein-

giessen der Reaktionsmasse in Wasser durch Auskochen der Fällung mit Wasser, welches unveränderte Acetantranilsäure aufnimmt, und Umkrystallisiren des dunklen Rückstandes aus Alkohol, oder auch durch fractionsweises Ausziehen des ursprünglichen Reactionsproductes mit Alkohol. Aus späteren Fractionen krystallisiren die Amidine gemeinsam in ausgezeichnet ausgebildeten Säulen und Pyramiden, die gewöhnlich innerhalb 240 - 250° mit Aufschäumen schmolzen und bei den Analysen Zahlen ergaben, welche auf das Vorliegen eines Gemisches der Aethenyldiantranilsäure mit ihrem Anhydride hindeuten.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_4$.	Proc. C	64.43,	H	4.70,	N	9.39.
» » $C_{16}H_{12}N_2O_3$.	» »	68.57,	»	4.28,	»	10.00.
Gef.	» »	65.35, 65.22,	»	4.99, 6.43,	»	10.23.
»	»	65.39, 64.98,	»	4.92, 4.81.		

Als eine bei 234° schmelzende Partie der Amidine bei 107° zur Gewichtconstanz getrocknet wurde, verlor sie 6.25 pCt. Wasser, was mit der nach der Gleichung:



berechneten Menge 6.04 pCt. übereinstimmt.

Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die Zahlen des Anhydrides.

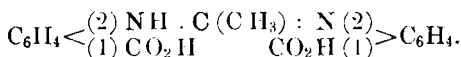
Analyse: Gef. C	69.97,	H	4.87,	N	10.46.
-----------------	--------	---	-------	---	--------

Bessere Analysenresultate wurden erhalten, als eine bei 120 bis 130° zur Gewichtconstanz gebrachte Substanz aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

Analyse: Gef. C	69.03,	H	4.41,	N	10.24.
-----------------	--------	---	-------	---	--------

Das Anhydrid der Aethenyldiantranilsäure krystallisirt aus Eisessig, in dem es am leichtesten löslich ist, in weissen, breiten, verwachsenen Blättchen, aus Alkohol in derben, gewöhnlich bräunlich gefärbten Kryställchen. Im Capillarrohr erhitzt erweicht es bei 240°, und schmilzt zum klaren, gelben Oel bei 248°. In organischen Solventien ist es im Allgemeinen schwer löslich, fast unlöslich in Aether und Benzol, löslich in Aceton, unlöslich in Wasser. Das Anhydrid ist eine starke Säure, löslich in Ammoniak, Laugen und Alkalicarbonaten, aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren unverändert fällbar. Erst nach langem Kochen solcher Lösungen addirt es 1 Mol. Wasser und liefert dabei die

Aethenyldiantranilsäure,



Der Körper entsteht in der Regel als Natriumsalz bei 6- bis 10-stündigem Kochen von 6 g Anhydrid und 24 g Natriumcarbonat in 150 g Wasser unter Rückfluss; manchmal ist aber die Umsetzung

auch nach dieser Zeit nicht gelungen. Die Reaction ist demnach, ähnlich vielen anderen Hydrolysen, recht launisch. Die aus der alkalischen Lösung mit Mineralsäuren in Freiheit gesetzte Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 226°.

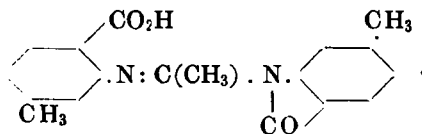
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_4$.

Procente: C 64.43, H 4.70.

Gef. » » 64.86, » 4.77.

Aethenyldianthranilsäure krystallisirt in langen, durchsichtigen Nadeln, Schmp. 226°. Sie ist in organischen Solventien leichter löslich, als ihr Anhydrid. [Starke Säure.

Anhydrid der Aethenyldi-*m*-homoanthranilsäure,



Als einmal rohe *m*-Homoanthranilsäure zum Zwecke der Acety-
lirung mit gleichem Gewichte Essigsäureanhydrid andauernd gekocht
wurde, entstand nach dem Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser
ein Kuchen, der durch Krystallisiren aus Alkohol in drei verschiedene
Körper zerlegt wurde. Als leicht löslich sammelte sich in den Mutter-
laugen die Acethomoanthranilsäure an, auf dem Filter verblieb ein
Gemisch weisser Blätter und dunkelgefärbter Kügelchen; beim Be-
handeln mit siedendem Alkohol wurden die letzteren als schwerer
löslich auf dem Filter zurückgehalten, während aus der Lösung das
reine Anhydrid der Aethenyldihomoanthranilsäure auskrystallisirte.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_3$.

Procente: C 70.13, H 5.19, N 9.09.

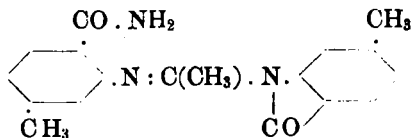
Gef. » » 70.42, » 5.39, » 9.08.

Weisse Blätter, Schmp. 293°. In Aether und Wasser praktisch
unlöslich, sehr schwer löslich in siedendem Benzol, etwas leichter in
Alkohol. Löslich in kaltem Aceton und Eisessig.

Starke Säure, die in Laugen und Carbonaten löslich und daraus
durch Mineralsäuren unverändert fällbar ist. Erst nach längerem
Kochen erleidet das Anhydrid in alkalischen Lösungen eine Spaltung
im Sinne der Gleichung:



unter Bildung von *m*-Homoanthranilsäure, Schmp. 177°. Die Reaction
geht wahrscheinlich durch das Zwischenglied der Aethenyldihomo-
anthranilsäure, die jedoch nicht isolirt wurde.

Anhydrid-Amid der Aethenyldi-*m*-homoanthranilsäure,

Die oben erwähnten, in Alkohol schwerer, als das Anhydrid löslichen, dunklen Kügelchen entpuppten sich als das Reactionsproduct gleicher Moleküle *m*-Homoanthranilsäure, dem Amid derselben und Essigsäureanhydrid,

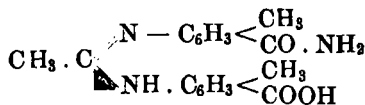
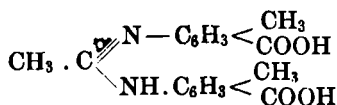
$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 + \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$;
die zur Reaction verwandte rohe *m*-Homoanthranilsäure enthielt offenbar gewisse Mengen des noch unverseiften Amids. Der Körper krystallisirt aus grösseren Mengen Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, in undeutlich ausgebildeten, verwachsenen, braunen Plättchen, Schmp. 278°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: C 70.36, H 5.54, N 13.68.

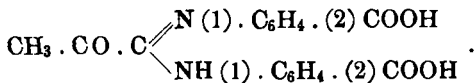
Gef. » » 69.81, » 5.87, » 13.97.

Angesichts der sehr geringen Menge, die uns von der Substanz zur Verfügung stand, konnte nur festgestellt werden, dass dieselbe durch Kochen mit Natronlauge in einen durch Salzsäure aus der Lösung fällbaren, aus Alkohol in lebhaft glänzenden langen Nadeln krystallisirenden Körper übergeführt wird. Die neue Verbindung erweichte bei 232° und schmolz bei 235 — 240°; sie dürfte einen von den beiden folgenden Körpern



repräsentiren. Wegen Mangel an Material konnte die Verbindung nicht verbrannt werden.

Pyrotraubendianthranilsäure,



Die Einwirkung der Pyrotraubensäure auf Anthranilsäure wurde schon im Jahre 1877 von Böttinger¹⁾ studirt. In einer sehr heftigen Reaction, welche sich beim Eintragen der Brenztraubensäure in die bis zum Schmelzen erhitzte Anthranilsäure vollzieht, erhielt er einen gelben Körper, der trotz mühsamer Reinigung als einheitliches Indi-

1) Carl Böttinger, Ann. d. Chem. 188, 340.

vidnum nicht zu erhalten war. Die Analysen desselben wie auch diejenigen des Baryumsalzes führten zu dem Resultate, dass ein Gemisch zweier Körper $C_{10}H_9NO_4$ und $C_9H_9NO_2$ vorlag.

Nach unseren Beobachtungen ist der Verlauf der Reaction von verschiedenen Umständen abhängig, hauptsächlich davon, ob in neutralen, sauren oder alkalischen Lösungen gearbeitet wird. In dieser Mittheilung werden wir dasjenige zusammenstellen, was sich auf directe Reaction beider Körper, bez. auf ihre Wirkungsweise in neutralen Solventien, z. B. in Toluol, bezieht.

Aequimolekulare Mengen der Anthranil- und Pyrotrauben-Säure wirken schon bei Zimmertemperatur sehr energisch auf einander unter Entwicklung bedeutender Mengen von Kohlensäure. Wird die Temperatur langsam bis auf 200° gesteigert, so entweicht dann neben Kohlensäure massenhaft Wasserdampf. Das Product derartig geleiteter Reactionen lässt sich nur schwer reinigen und enthält wenig Amidin. Besser ist die Ausbeute, wenn die Componenten, in 5–10-facher Menge Toluol, gelöst durch mehrstündiges Kochen unter Rückfluss condensirt werden. Am Boden des Kolbens sammeln sich langsam krystallinisch erstarrnde Massen an, welche von niedriger, in den Grenzen von 150 – 250° schmelzenden, gelben, nicht näher untersuchten Theilen durch Ausziehen mit geringen Mengen Methylalkohol befreit, einen schwerer löslichen Rückstand hinterlassen, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 295° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_5$.

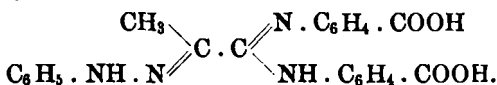
Procente: C 62.58, H 4.29, N 8.59.

Gef. * * * 62.89, 62.72, 62.15, * 4.82, 4.47, 4.22, * 8.60.

Der Körper entsteht auch bei der Condensation der Pyrotraubensäure mit Anthranilsäure in wässrigen Lösungen.

Die Pyrotraubendianthranilsäure krystallisirt in gelblichen Nadelchen, die unter dem Einfluss des Sonnenlichtes grünlich-grau werden. Sie ist sauer, in Ammoniak und Alkalien leicht löslich, gleichzeitig aber schwach basisch, weil löslich in concentrirter Salzsäure. Von concentrirter Salzsäure wird sie bei 20-stündigem Kochen, wie auch beim 6-stündigen Erhitzen im Rohr auf 140° , nicht verändert. Sie ist praktisch unlöslich in Aether und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton; siedendes Wasser nimmt sie in Spuren auf und röthet dann blaues Lakmuspapier.

Phenylhydrazon der Pyrotraubendianthranilsäure.



Bildet sich durch Auflösen der vorhergehenden Verbindung in siedendem Phenylhydrazin und Umkrystallisiren der beim Erkalten

entstehenden Ausscheidung aus Alkohol. Zugespitzte, gelbe Stäbchen, die bei 165–170° erweichen und bei 250° unter Aufschäumen ohne Klärung schmelzen.

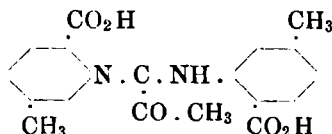
Analyse: Ber. für $C_{23}H_{20}N_4O_4$.

Procente: N 13.46.

Gef. » » 14.29.

In den meisten organischen Solventien leichter löslich, als das Amidin selbst.

Pyrotraubendimetahomoanthranilsäure.



Wurde aus der bei 177° schmelzenden *m*-Homoanthranilsäure und Pyrotraubensäure durch Erhitzen in Toluollösung dargestellt. Viele Stickstoffbestimmungen, die nach Dumas' Methode mit der Substanz ausgeführt wurden, ergaben durchgehends 1–2 pCt. zu niedrige Resultate.

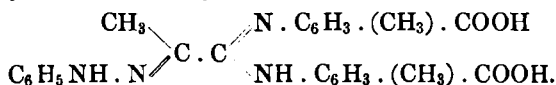
Analyse: Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O_5$.

Procente: C 64.41, H 5.08, N 7.91.

Gef. » » 64.37, » 6.35, » 6.90, 6.60.

Die Pyrotraubendihomoanthranilsäure krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in strohgelben oder grauen Nadelchen, die unter Zersetzung bei 280° schmelzen. Sie ist in Aether und Benzol praktisch unlöslich, löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Mineralsäuren, Alkalien, Ammoniak, in siedendem Wasser und Eisessig; ihre Löslichkeit ist durchgehends bedeutender, als diejenige der Pyrotraubendianthranilsäure.

Phenylhydrazon der Pyrotraubendihomoanthranilsäure.



Durch Erhitzen der Bestandtheile entsteht in energischer Reaction eine Krystallmasse, die mit Benzol ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{25}H_{24}N_4O_4$.

Procente: C 67.57, H 5.41, N 12.61.

Gef. » » — » 5.34, » 12.66.

Hellgelbe, concentrisch gruppirte Nadeln, die bei 202° erweichen und bei 206° unter Zersetzung schmelzen. Leichter löslich, als das

entsprechende Amidin, und zwar in Aether und Benzol schwer löslich, in Alkohol, Wasser, Alkalilaugen und Mineralsäuren leicht löslich. Durch kochende concentrirte Salzsäure wird es in seine Bestandteile zersetzt, was auch zweckmässig zur Reindarstellung des Amidins dienen kann.

Lemberg. Techn. Hochschule, Laborat. für allgemeine Chemie.

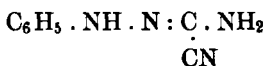
215. E. L. Rinman: Ueber Ditriazolverbindungen aus dem Cyanphenylhydrazin und aus dem Cyanhydrazin.

(Vorläufige Mittheilung)

(Eingegangen am 8. Mai.)

In dieser Mittheilung will ich kurz über die Feststellung der Formel des Cyanphenylhydrazins, sowie über die Darstellung des Ditriazols aus Cyanhydrazin unter Vorbehalt späterer, eingehenderer Ausführung berichten.

Sowohl nach ihrer Bildungsweise als auch nach dem ähnlichen Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Ameisensäure unter Bildung von Triazolverbindungen scheint es, dass das Dicyanphenylhydrazin und das Cyanphenylhydrazin gleiche Constitution besitzen. Bei näherer Betrachtung des Dicyanphenylhydrazins, dessen Zusammensetzung nachweislich ist:



findet man, dass diese Verbindung ein Additionsproduct von Dicyan + 1 Mol. Phenylhydrazin ist. Hat nun das Cyanphenylhydrazin, welches ein Additionsproduct von Dicyan + 2 Mol. Phenylhydrazin ist, analoge Zusammensetzung wie das Dicyanphenylhydrazin, so muss es unter angemessenen Verhältnissen auch aus dem sogenannten Dicyanphenylhydrazin durch Addition von 1 Mol. Phenylhydrazin dargestellt werden können. Dies wird durch den Versuch bestätigt.

Cyanphenylhydrazin aus Dicyanphenylhydrazin.

Das Dicyanphenylhydrazin wird in der kleinsten Menge Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Diese Lösung, mit der berechneten Menge (1 Mol.) Phenylhydrazin versetzt, wird einige Stunden im verschlossenen Gefäss im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt dann das Cyanphenylhydrazin in weissen, glänzenden Krystallen aus. Die in dieser Weise sehr rein erhaltene Verbindung wurde nach