

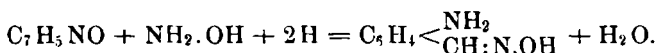
563. Otto Buhlmann und Alfred Einhorn: Zur Kenntniss des Anthranils.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingeg. am 15. August 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

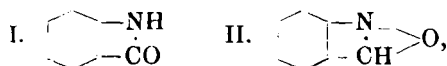
Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Bull¹⁾ schon vor längerer Zeit constatirt, dass beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Anthranil und Hydroxylamin anscheinend in normaler Weise ein Reactionsproduct vom Schmp. 135—136^o entsteht, welches für das Oxim des Anthranils gehalten wurde. Wir haben die Verbindung jetzt analysirt und einer eingehenden Prüfung unterzogen, wobei sie sich jedoch als das Oxim des *o*-Amidobenzaldehyds erwiesen hat.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin in der Wärme auf Anthranil findet also mit der Oximierung, welche unter Austritt von Wasser erfolgt, gleichzeitig ein Reducionsprocess unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen statt.

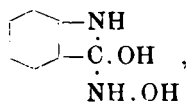


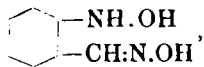
Wir haben nun die interessante Beobachtung gemacht, dass die Einwirkung freien Hydroxylamins auf das Anthranil in der Kälte zu einer anderen Verbindung, und zwar nicht, wie man hätte erwarten können, zum gesuchten Oxim des Anthranils, sondern zu einer um die Elemente des Wassers reicheren Verbindung führt.

Je nachdem man dem Anthranil die Formel I oder die kürzlich von Friedländer und Schreiber²⁾ aufgestellte Formel II ertheilt,



wird man unsere Verbindung entweder als Hydrat des Anthraniloxims,



oder als Oxim des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds, , auffassen können.

Auch andere Keton- resp. Aldehyd-Reagentien liefern mit Anthranil — ohne dass Austritt von Wasser erfolgt — analoge Reactionsproducte; so erhält man z. B. mit Hydrazin und Phenylhydrazin Verbindungen von der Zusammensetzung $C_7H_9N_3O$ und $C_{13}H_{13}N_3O$,

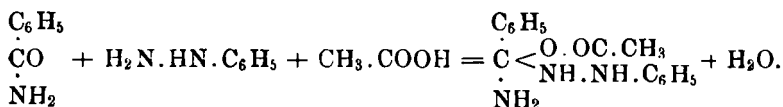
¹⁾ Ann. d. Chem. 295, 191.

²⁾ Diese Berichte 28, 1382 [1895].

welche bei der Spaltung mit verdünnter Mineralsäure wieder in die Componenten zerfallen.

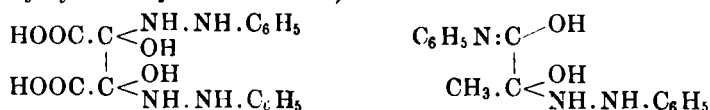
Ausschlaggebende Beweise für die Constitution der neuen Verbindungen haben wir noch nicht erbringen können, jedoch halten wir es wohl für möglich, dass dieselben nach dem Typus des Anthraniloximhydrates zusammengesetzt sind und zwar deshalb, weil wir aus den schon von Erdmann¹⁾ angeführten Gründen die Formel II des Anthranils noch nicht für erwiesen erachten und weil die Einwirkungsproducte von Hydroxylamin, Hydrazin und Phenylhydrazin auf Anthranil bei der Spaltung mit Mineralsäuren nach unseren bisherigen Beobachtungen nicht in *p*-Amidophenolderivate übergehen, was der Fall sein dürfte, wenn sie Derivate des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds wären.

Als weiteres Argument für unsere vorläufige Auffassung möchten wir noch anführen, dass es uns gelungen ist, zu beweisen, dass andere Verbindungen, welche die Gruppe .CO.NH. enthalten, in der That befähigt sind, sich mit Aldehyd- resp. Keton-Reagentien, ohne dass Austritt von Wasser erfolgt, zu verbinden, so liefert z. B. Benzamid mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das Acetylbenzamidphenylhydrazonhydrat.



Diese Verbindung löst sich in verdünnten Mineralsäuren auf und zerfällt bei längerer Einwirkung concentrirter Säuren schon in der Kälte in Essigsäure, Phenylhydrazin und Benzamid; statt des Letzteren entsteht beim Erwärmen mit Mineralsäuren Benzoesäure.

Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass ähnliche Hydrate von anderen Ketoverbindungen schon dargestellt worden sind und wählen als Beispiele das Diphenylhydrazonhydrat des Diazobernsteinsäureesters von Anschütz und Pauly²⁾ und das Brenztraubensäureanilidphenylhydrazonhydrat von Nef³⁾ u. s. w.



o-Amidobenzaldoxim, NH₂.C₆H₄.CH:N.OH, aus Anthranil.

8 g Anthranil werden in alkoholischer Lösung mit einer concentrirten wässrigen Solution von 9 g salzsaurem Hydroxylamin und der

¹⁾ Diese Berichte 32, 2162 [1899].

²⁾ Diese Berichte 28, 66 [1895].

³⁾ Ann. d. Chem. 270, 300 [1892]; vergl. auch Wislicenus und Scheidt, diese Berichte 24, 3006 [1891] etc.

entsprechenden Menge doppeltkohlensauren Natriums (11 g) versetzt und die klare Flüssigkeit $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sie sich bräunt. Dunstet man nun ein, so erstarrt der Rückstand beim Abkühlen zu einem Brei weisser Krystalle, die sich aus Benzol in langen, schneeweissen Nadeln abscheiden und bei 134 – 135° schmelzen. Dieselben sind sowohl in Natronlauge als in Salzsäure, ferner in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester löslich; unlöslich hingegen in Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser.

0.1354 g Sbst.: 0.3048 g CO_2 , 0.0754 g H_2O . — 0.2132 g Sbst.: 0.4815 g CO_2 , 0.1137 g H_2O . — 0.151 g Sbst.: 0.3405 g CO_2 , 0.0807 g H_2O . — 0.1668 g Sbst.: 31.05 ccm N (14° , 715 mm). — 0.0726 g Sbst.: 13.5 ccm N (14.25° , 722 mm). — 0.1560 g Sbst.: 29 ccm N (11° , 714.5 mm).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 61.76, H 5.88, N 20.58.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$.

Ber. C 62.68, H 4.47, N 20.89,
Gef. » 61.40, 61.59, 61.49, » 6.18, 5.92, 5.93, » 20.59, 20.74, 20.82.

Zur Identificirung der vorliegenden Substanz mit dem *o*-Amidobenzaldoxim haben wir Letzteres — nach der oben für Anthranil gegebenen Vorschrift — aus *o*-Amidobenzaldehyd und Hydroxylamin zum Vergleich dargestellt, wobei sich in allen Punkten vollständige Uebereinstimmung ergab.

Ferner lieferte unsere Verbindung mit Essigsäureanhydrid in der Kälte eine Monoacetylverbindung vom Schmp. 193° , ebenso mit Acetylchlorid in Pyridinlösung, hingegen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat vom Schmp. 128 – 129° , Substanzen, welche Gabriel und Meyer¹⁾ durch Acylierung des *o*-Amidobenzaldoxims, Bichler²⁾ durch Oximierung des Acetyl-*o*-Amidobenzaldehyds schon früher erhalten hatten.

Schliesslich gab unser Oxim auch noch die elegante Reaction, welche Bamberger und Demuth³⁾ unlängst zum Nachweis der *o*-Amidobenzaldoxime mitgetheilt haben: Bei der Einwirkung von Nitrit färbte sich die salzsaure Lösung gelb; auf Zusatz von Natronlauge nahm die Intensität der Färbung zu, und beim Erhitzen trat der charakteristische stechende Geruch des *o*-Azidobenzaldehydes auf.

Einwirkungsproduct $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ von Hydroxylamin auf Anthranil.

Wird 1 g Anthranil — unter Abkühlung — mit etwa der gleichen Menge freien Hydroxylamins und 2 ccm absoluten Alkohols versetzt, so bräunt sich allmählich die Flüssigkeit. Dunstet man nach

¹⁾ Diese Berichte 14, 2340 [1881]. ²⁾ Diese Berichte 26, 1891 [1893].

³⁾ Diese Berichte 34, 1315 [1901].

24 Stunden das Lösungsmittel bei niederer Temperatur ab, so hinterbleibt die neue Verbindung in guter Ausbeute.

Aus Benzol krystallisirt sie in weissen prismatischen Nadeln, die bei 108° etwas zusammensintern und bei $114-115^{\circ}$ schmelzen.

Der Körper löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien; beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet er quantitativ Anthranil ab; in alkoholischer Lösung liefert er mit Benzaldehyd ein in schwach gelb gefärbten, prismatischen Nadeln krystallisirendes Reactionsproduct $C_{14}H_{12}N_2O_2$, welches unter Zersetzung bei 164° schmilzt.

0.18445 g Sbst.: 0.3737 g CO_2 , 0.0914 g H_2O . — 0.1910 g Sbst.: 32.8 ccm N (21.5° , 721 mm).

$C_7H_8N_2O_3$. Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.42.

Gef. » 55.25, » 5.50, » 18.47.

Einwirkungsproduct $C_7H_9N_3O$ von Hydrazin auf Anthranil.

Erhitzt man eine Lösung von 4 g Anthranil in wenig absolutem Alkohol mit etwas mehr als der berechneten Menge (1.7 g) freien Hydrazinhydrates (Sdp. $117-119^{\circ}$) kurze Zeit auf dem Wasserbade, so erstarrt die Lösung beim langsamen Erkalten fast vollständig zu einem gelben Krystallbrei. Die Verbindung scheidet sich aus wenig Sprit in hellgelben, durchsichtigen, prismatischen Blättchen ab, welche bei 120° unter Zersetzung schmelzen.

Die Substanz ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Sprit und Methylalkohol, sehr leicht in Aether und Aceton, schwer löslich dagegen in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

0.1857 g Sbst.: 0.3804 g CO_2 , 0.1020 g H_2O . — 0.2407 g Sbst.: 0.4924 g CO_2 , 0.1324 g H_2O . — 0.1566 g Sbst.: 39.1 ccm N (9.5° , 711.5 mm).

$C_7H_9N_3O$. Ber. C 55.62, H 5.96, N 27.81.

Gef. » 55.86, 55.79, » 6.10, 6.11, » 28.03.

Entsprechend der Angabe von Curtius und Thun¹⁾ über das Verhalten der Ketohydrzone zu kalten Mineralsäuren, wird auch unsere Verbindung schon beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren leicht und quantitativ in Anthranil und das betreffende Hydrazinsalz gespalten.

0.5 g der Substanz wurden mit der 20-fachen Menge ca. 40-procentiger Schwefelsäure in der Kälte übergossen und die Flüssigkeit mit Dampf destillirt, wobei das regenerirte Anthranil überging, welches wir zur Charakterisirung mit Hydrazinhydrat wieder in die Ausgangs-Verbindung vom Schmp. 120° zurückverwandelten. Das im Destillat zurückgebliebene Hydrazinsulfat wurde mit Alkalilauge versetzt und durch Schütteln mit Benzaldehyd als Benzalazin vom Schmp. $92-93^{\circ}$ identificirt.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 44, 162 [1891].

Einwirkungsproduct $C_{13}H_{13}N_3O$ von Phenylhydrazin auf Anthranil.

5 g Anthranil werden mit einem geringen Ueberschuss der molekularen Menge Phenylhydrazin und dann unter Umschütteln mit ca. 5 ccm Eisessig versetzt, wobei sich die Flüssigkeit ziemlich stark erwärmt. Nach einiger Zeit erstarrt die rothbraune Lösung zu einem festen Krystallbrei der neuen Verbindung.

Dieselbe krystallisirt aus ziemlich viel Sprit in gelblichen, prismatischen Nadelchen, welche sich bei ca. 140° dunkel färben und bei 155° — unter Zersetzung — schmelzen.

Die Substanz, welche sich bei Belichtung sehr leicht dunkel färbt, löst sich sehr leicht in Aceton und Essigester, wobei sich die Flüssigkeit röthlich färbt, weniger leicht in kaltem absolutem Alkohol, Sprit und Aether; in Benzol ist sie auch in der Wärme ziemlich schwer löslich.

Kocht man die Verbindung kurze Zeit mit Eisessig oder unterwirft man sie der trocknen Destillation, so entsteht das Phenylhydrazon des *o*-Amidobenzaldehyds.

0.1740 g Sbst.: 0.4383 g CO_2 , 0.0888 g H_2O . — 0.21785 g Sbst.: 0.54925 g CO_2 , 0.1145 g H_2O . — 0.1540 g Sbst.: 26.2 ccm N (12.5° , 714 mm). — 0.1582 g Sbst.: 26.8 ccm N (14.5° , 717 mm).

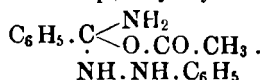
$C_{13}H_{13}N_3O$. Ber. C 68.72, H 5.72, N 18.50.

Gef. » 68.70, 68.76, » 5.67, 5.83, » 18.91, 18.74.

Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief blauer Farbe auf, die indess nicht beständig ist und schon nach kurzer Zeit in dunkelgrün umschlägt und nach einigen Tagen missfarben braun wird. Auf Zusatz von Wasser tritt die Braunfärbung sofort ein, und es scheidet sich ein flockiger brauner Körper ab, den wir noch näher untersuchen werden.

Quantitativ vermochten wir die Zerlegung der Verbindung in die Componenten bisher zwar noch nicht zu gestalten; indessen ist es uns wohl gelungen, durch Erhitzen mit Schwefelsäure aus derselben Anthranil abzuspalten, welches wir zur Identificirung in das Anthranilhydrazonhydrat vom Schmp. 120° übergeführt haben.

Acetyl-Benzamidphenylhydrazonhydrat,



5 g Benzamid werden in 40–50 ccm verdünnter Essigsäure gelöst und nach Zugabe von 5 g Phenylhydrazin mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Fügt man nun zu der stark eingeengten essigsäuren Lösung Wasser hinzu, so erhält man etwa 9–10 g des Reactionsproductes in Form eines bräunlichen Krystallbreies.

Aus Benzol krystallisirt die Verbindung nach Zusatz von etwas Ligroin in weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 105°.

0.1470 g Sbst.: 0.3578 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.17885 g Sbst.: 0.4367 g CO₂, 0.1042 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 22.2 ccm N (20°, 717 mm).

C₁₅H₁₇N₃O₂. Ber. C 66.42, H 6.27, N 15.49.

Gef. » 66.38, 66.59, » 6.45, 6.47, » 15.45.

Kocht man das Acetylbenzamidphenylhydrazonhydrat mit 22-proc. Salzsäure kurze Zeit über freier Flamme, so erhält man als Spaltungsstücke: Essigsäure, Phenylhydrazin und Benzoësäure, welch' Letztere aus dem Benzamid durch Verseifung entstanden ist.

Es gelingt indess auch, Benzamid in Substanz aus dem Reactionsproducte abzuspalten. Zu dem Zweck trägt man das Acetylbenzamidphenylhydrazonhydrat unter Eiskühlung in concentrirte Schwefelsäure oder concentrirte Salzsäure ein, wobei Lösung erfolgt. Nach einiger Zeit erscheinen in der Flüssigkeit nun Krystalle, deren Menge allmählich zunimmt. Nach einigen Tagen trägt man den erhaltenen Krystallbrei in Eiswasser ein und kann jetzt mit Aether das entstandene Benzamid extrahiren.

Wir beabsichtigen, das Studium der beschriebenen Verbindungen fortzusetzen.

564. Alfred Einhorn und Ludwig Klages: Ueber Abkömmlinge der β -Methylpimelinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Nov. 1901; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Roeder.)

In Gemeinschaft mit Ehret¹⁾ hat der Eine von uns früher gezeigt, dass die Dibrom-*m*-kresotinsäure bei der Einwirkung von Natrium und Amylalkohol in die β -Methylpimelinsäure übergeht, eine Substanz, von der vermuthet wurde, dass sie sich zu synthetischen Versuchen in der Terpenreihe eignen möchte, was auch in der That der Fall ist. Condensirt man nämlich ihren schon beschriebenen Diäthylester nach dem eleganten Dieckmann'schen Verfahren mit Natrium, so findet unter Austritt von Alkohol ein Ringschluss statt, und es entsteht der Methyl- β -ketoexamethylencarbonsäureäthylester, der bei der Alkylierung mit Isopropyljodid in den Isopropylmethyl- β -ketoexamethylencarbonsäureester übergeht. Letzterer fällt bei der

¹⁾ Ann. d. Chem. 295, 179.