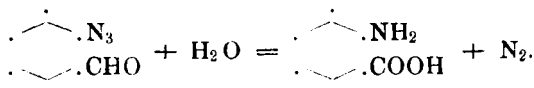


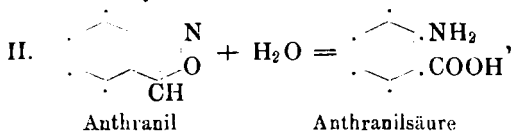
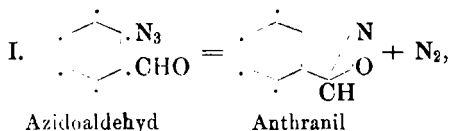
579. Eug. Bamberger und Ed. Demuth: Umwandlung der Orthoazidobenzaldehyde in Anthranile.

(Eingeg. am 4. Nov. 1901; mitgeteilt in der Sitzung am 11. November von Hrn. W. Marckwald.)

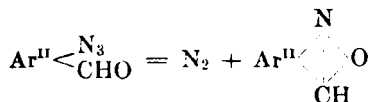
Orthoazidobenzaldehyde verwandeln sich, wie wir unlängst mitgeteilt haben<sup>1)</sup>, beim Erwärmen mit heissen Aetzlaugen unter Entwicklung elementaren Stickstoffs in Anthranilsäuren:



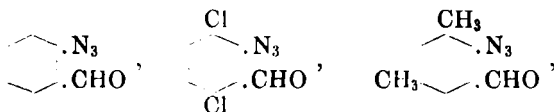
Genauere Beschäftigung mit diesem Vorgang hat gezeigt, dass derselbe in zwei Phasen zerlegbar ist:



von welchen die zweite — Hydratation der Anthranile zu Anthranilsäuren unter der Einwirkung von Alkalien — ein durch die Untersuchungen von Friedländer und Henriques<sup>2)</sup> längst bekannter Vorgang ist. Die erste Phase, der Zerfall der Orthoazidobenzaldehyde in elementaren Stickstoff und Anthranile, wurde kürzlich von uns beobachtet und bildet den Gegenstand nachfolgender Zeilen. Die Reaction



vollzieht sich beim Erhitzen der Orthoazidoaldehyde mit destillirtem Wasser und scheint eine Eigenthümlichkeit der ganzen Körperklasse zu sein, wenigstens haben wir sie bei allen bisher dargestellten Vertretern, nämlich bei



<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1310, 1314 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2108 [1882].



Auch bei monatelangem Aufbewahren wässriger Suspensionen von Orthoazidobenzaldehyd scheinen sich Anthranil und Anthranilsäure (nicht viel) zu bilden.

b) *Durch trocknes Erhitzen.*

1.5 g Orthoazidobenzaldehyd wurden in Portionen von je 0.5 g erst auf 135°, dann auf 120° erhitzt, wobei der Aldehyd sich unter stetiger Stickstoffentwicklung zersetzte. Nach halbstündigem Erwärmen wurde der Gefässinhalt, obwohl sein Gewichtsverlust erst drei Viertel des Berechneten ausmachte, abgekühlt, mit Aether aufgenommen, von wenig schwarzem Pulver filtrirt, vom Lösungsmittel befreit und durch alkoholisches Sublimat in die Quecksilberverbindung übergeführt, von welcher 2.53 g direct ausfielen; ihr ohne weitere Reinigung bei 178° liegender Schmelzpunkt zeigte, dass reines Anthranil-Quecksilberchlorid vorlag. Das Filtrat desselben lieferte, mit Chlorkalium zerlegt, bei erneuter Behandlung mit Sublimat weitere 0.07 g des Doppelsalzes, neben unverändertem Azidoaldehyd.

Umwandlung des 2.5-Dichlor-6-azido-1-benzaldehyds  
in Dichloranthranil.

0.5 g Dichlororthoazidobenzaldehyd<sup>1)</sup> vom Schmp. 86° zeigten sich nach dreistündigem Erhitzen mit einigen ccm Wasser auf 120—130° in schwach gelbliche, zum Theil aus dem Schmelzfluss erstarrte Krystallbrocken verwandelt, deren direct bei 110° liegender Schmelzpunkt sie als fast reines Dichloranthranil kennzeichnete. Zum Zweck der Analyse wurden sie mit Dampf destillirt und einmal aus kochendem Ligroin umkrystallisirt, aus welchem sie beim Erkalten sehr reichlich in federbartartig gerippten, seideglänzenden, farblosen Nadeln von bouquetähnlicher Anordnung erschienen. Schmelzpunkt constant bei 112.5—113.2° (Bad 100°, corr.). Ausbeute 0.43 g = 98.8 pCt. der Theorie; 0.41 waren ausgeschieden, 0.02 im Wasser gelöst.

0.0876 g Sbst.: 6.3 ccm N (23°, 721 mm).

$C_7H_3Cl_2NO$ . Ber. N 7.45. Gef. N 7.66.

Der Schmelzpunkt des Dichloranthranils ist von Friedländer und Schreiber<sup>2)</sup> zu 96—97° angegeben; wir haben uns aber überzeugt, dass ein nach ihren Angaben aus Dichlornitrobenzaldehyd dargestelltes Präparat wie das unsrige, nämlich bei 112.5—113.2° (corr.), schmilzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1324 [1901].

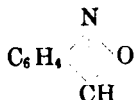
<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1384 [1895]. Vermuthlich war ihr Präparat durch Dichloramidobenzaldehyd verunreinigt.

**Umwandlung des 4.6-Dimethyl-1-azido-2-benzaldehyds  
in Dimethylantranil.**

0.4 g Dimethylorthoazidobenzaldehyd<sup>1)</sup> wurden mit 2 ccm Wasser eine Stunde auf 110° erhitzt. Die Dampfdestillation ergab, unter Hinterlassung etwas schwarzen Harzes, 0.33 g eines fast farblosen Oeles, aus etwa 30 pCt. Dimethylantranil und 70 pCt. unzersetztem Aldehyd bestehend, wie eine orientirende Stickstoffbestimmung lehrte. Ersteres wurde aus sehr concentrirter alkoholischer Lösung mittels weingeistigen Sublimats als Quecksilbersalz abgetrennt — weisse, verfilzte, seideglänzende Nadeln — und mit Chlorkalium regenerirt. Fast farbloses, sehr leicht mit Dampf flüchtiges Oel, das beim Erwärmen mit Wasser etwas stechend riecht.

Durch längeres oder gesteigertes Erhitzen würde sich die Umsetzung jedenfalls vervollständigen lassen.

Ueber einige Reactionen des Anthranils, welche — wie die im Vorhergehenden mitgetheilte Bildungsweise dieses Körpers — gut mit der Formel



übereinstimmen, hoffen wir bald berichten zu können.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

**580. Eug. Bamberger und Ad. Rising: Ueber das  
Molekulargewicht der Nitrosoaryle.**

(Eingeg. am 4. Nov. 1901; mitgeth. in der Sitzung am 11. November von Hrn. W. Marckwald.)

Die im starren Zustande farblosen Nitrosoaryle lösen sich bekanntlich in organischen Solventien mit blaugrüner, oder auch rein grüner, bei den einzelnen Vertretern verschieden nancirter Farbe auf. Die Beobachtung, dass sich die beiden diorthomethylirten Homologen des Nitrosobenzols ( $\overset{6}{\text{C}_6\text{H}_3} \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \text{NO}$  und  $\overset{6}{\text{C}_6\text{H}_2} \cdot \overset{4}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \text{NO}$ ) in der Hitze mit auffallend intensiverer Farbe als in der Kälte lösen, und die Vermuthung, dass zwischen den optischen Eigenschaften der Nitrosoverbindungen und ihrem Molekulargewicht ein ursächlicher Zusammenhang bestehe, hat die in den nachfolgenden Tabellen mitgetheilten, theils kryoskopischen, theils ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen veranlasst.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1317 [1901].