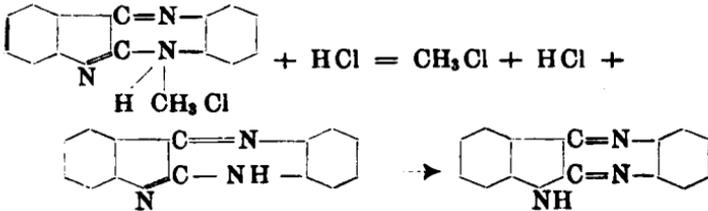


Spaltung der alkylirten, bzw. alphyilirten Derivate des *ps*-Indophenazins.

Concentrirte Mineralsäuren, bei hohen Temperaturen unter Druck angewandt, spalten die erwähnten Derivate in der Weise, dass ein Körper entsteht, der identisch ist mit dem Condensationsproduct des *o*-Phenylendiamins mit Isatin. Der Verlauf dieser Reaction kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden :



Es folgt demnach, dass *ps*-Indophenazin bei den bisher beobachteten Verhältnissen in freiem Zustande nicht existiren kann, dass es sich vielmehr im Entstehungsmomente in Indophenazin umwandelt. Letzteres wurde durch den Schmelzpunkt, sein allgemeines Verhalten und den Schmelzpunkt der Acetylverbindung identificirt.

Krakau, im November 1901.

604. Eug. Bamberger u. Ed. Demuth: Ueber die Constitution des Anthranils.

(Eingegangen am 25. November 1901.)

Das Anthranil — bekanntlich das erste Glied in der Reihe der verschiedenen Reductionsproducte des Orthonitrobenzaldehyds — wurde von seinen Entdeckern, Friedländer und Henriques<sup>1)</sup>, als An-

hydrid der Anthranilsäure betrachtet und demgemäss als  $\text{C}_6\text{H}_4$   formulirt.

Später machten Friedländer und Schreiber<sup>2)</sup> darauf aufmerksam, dass es mit gleichem oder vielleicht mit noch grösserem

Recht als Anhydro-Hydroxylaminobenzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_4$   angesprochen werden kann.

In diesem Sinne aufgefasst, hat das Anthranil seit langem das Interesse des Einen von uns in Anspruch genommen und bereits vor Jahren Versuche über die Reduction des Ortho-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2105 [1882].

<sup>2)</sup> *ibid.* 28, 1832 [1895].

nitrobenzaldehyds und über die Darstellbarkeit des Orthoaldehydophenylhydroxylamins,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH.OH} \\ \text{CH O} \end{matrix}$  veranlasst<sup>1)</sup>. Durch andere Thematata zurückgedrängt, sind diese Versuche erst im verflossenen Frühjahr wieder aufgenommen worden und vorläufig noch weit von ihrem Abschluss entfernt.

Die Entdeckung des Orthoazidobenzaldehyds,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}_3 \\ \text{CH O} \end{matrix}$ , über welche wir vor einigen Monaten<sup>2)</sup> gemeinsam berichtet haben, hat unsere Aufmerksamkeit von Neuem auf das Anthranil gelenkt und uns genöthigt, diesen Körper selbst in bestimmter Richtung zu untersuchen. Wir haben nämlich aus dem Orthoazidobenzaldoxim,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}_3 \\ \text{CH:N.OH} \end{matrix}$ , eine Säure von der Formel  $C_7H_6N_2O$  (Schmp. 138—139°) erhalten, welche sich als *N*-hydroxyliertes Indazol,



erwiesen hat und welche daher — die Richtigkeit der zweiten

Friedländer'schen Anthranilformel,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{matrix} \text{O}$ , vorausgesetzt —

als Oxim des Anthranils betrachtet werden muss. Unser Bestreben war begreiflicher Weise darauf gerichtet, eben diese Säure  $C_7H_6N_2O$  durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil darzustellen.

Obwohl die auf dieses Ziel gerichteten Versuche noch mitten im Gange befindlich und durchaus unfertig sind, sehen wir uns zu unserem Bedauern schon jetzt zu einer Veröffentlichung derselben genöthigt, da die Herren Buhlmann und Einhorn im letzten Heft dieser Berichte eine Publication: »Zur Kenntniss des Anthranils« angekündigt haben, deren Inhalt sich möglicher Weise ganz oder theilweise mit unserem Arbeitsthema deckt<sup>3)</sup>. Um durch die Mittheilung der genannten Forscher nicht beeinflusst zu werden, haben wir unsere bisher gewonnenen (grösstentheils schon im vergangenen Sommer fertig gestellten) Resultate noch vor dem Erscheinen der Buhlmann-Einhorn'schen Veröffentlichung der Redaction dieser Zeitschrift übersandt<sup>4)</sup>.

Gründliche Versuche über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil scheinen bisher noch nicht angestellt worden zu sein;

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 250 [1895].    <sup>2)</sup> *ibid.* 34, 1309 [1901].

<sup>3)</sup> Die Abhandlung der HERN. Buhlmann und Einhorn ist inzwischen erschienen und auf S. 3788 dieses Jahrgangs der Berichte abgedruckt. D. Red.

<sup>4)</sup> Die Angaben über die Synthese des Hydroxylaminobenzaldoxims (durch Reduction des entsprechenden Nitrokörpers) wurden indessen als Nachtrag bei der Correctur hinzugefügt.

die einzige darauf bezügliche Literaturangabe findet sich in einer Abhandlung<sup>1)</sup> von Einhorn: »Ueber die Hexahydroanthranilsäure«; die betreffende Stelle lautet:

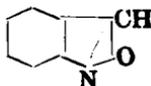
»Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Anthranil und Hydroxylamin wurde das Oxim des Anthranils dargestellt, welches aus Benzol in weissen Nadeln vom Schmp. 135—136° krystallisirt. Dasselbe löst sich in verdünnter Natronlauge leicht auf und liefert weder beim Kochen mit Salzsäure noch mit Alkalien *o*-Phenylendiamin . . .«

Vorausschickend bemerken wir schon jetzt, dass es uns bisher nicht gelang, das Anthranil als solches zu oximiren; zwar erhielten auch wir mittels Hydroxylamin ein alkalilösliches Einwirkungsproduct von dem von Einhorn angegebenen Schmelzpunkt, dasselbe erwies sich aber als das längst bekannte Oxim des Orthoamidobenzaldehyds. Sollte Einhorn's (anscheinend garnicht analysirtes) »Anthraniloxim« vielleicht auch nichts Anderes gewesen sein?

Die von uns aus Anthranil und Hydroxylamin erhaltenen Substanzen sind (abgesehen von einer erst nachher zu besprechenden) folgende:

- 1) *o*-Amidobenzaldoxim  $C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ CH:N.OH \end{matrix}$
- 2) *o*-Nitrobenzaldoxim  $C_6H_4 \begin{matrix} NO_2 \\ \diagdown \\ CH:N.OH \end{matrix}$
- 3) *o*-Azoxybenzaldoxim  $C_6H_4 \begin{matrix} N_2O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH:N.OH \quad CH:N.OH \end{matrix} - C_6H_4$
- 4) Benzaldoxim  $C_6H_5.CH:N.OH$
- 5) *o*-Azidobenzaldoxim  $C_6H_4 \begin{matrix} N_3 \\ \diagdown \\ CH:N.OH \end{matrix}$

Das Hydroxylamin übt also auf das Anthranil — ähnlich wie auf Pyrrol<sup>2)</sup> — eine ringsprengende Wirkung aus und verwandelt dasselbe in verschiedenartig substituirte Benzaldehyde, welche durch weitere Hydroxylamineinwirkung oximirt werden. Der Aldehydcharakter, obwohl dem Anthranil als solchem nicht eigenthümlich, ist gewissermaassen latent und tritt dem Hydroxylamin gegenüber in die Erscheinung. Diese Thatsache findet in der Formel



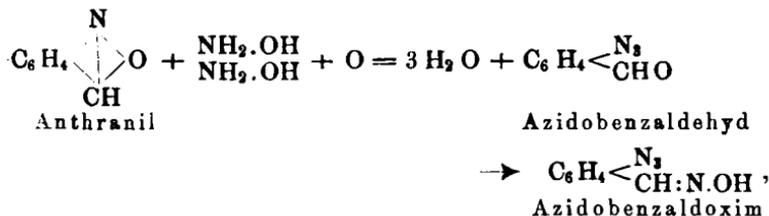
einen klaren und zweckmässigen Ausdruck.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 295, 191 [1897]. Diese Abhandlung hat im Uebrigen mit dem Anthranil nichts zu thun; Einhorn stellte den im Text erwähnten Oximierungsversuch nur an, um ihn möglicher Weise für die Beurtheilung der Structur eines aus Hexahydroanthranilsäureamid und Hypobromit erhaltenen »Zwischenproducts« von der Formel  $C_7H_7N_2O$  verwerthen zu können.

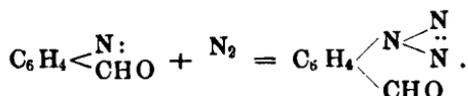
<sup>2)</sup> Ciamician und Dennstedt, diese Berichte 17, 533 [1884].

Auch mit der Natur der verschiedenen Aldehyde, welche aus dem Anthranil hervorgehen, stimmt dieses Symbol eines Aldehydophenylhydroxylaminanhydrids befriedigend überein. Es ist bekannt, dass das (eine »mittlere Oxydationsstufe« darstellende) Phenylhydroxylamin bei mannigfachen Anlässen eine correlative Reduction und Oxydation erleidet und einerseits in Anilin, andererseits in Azoxybenzol und Nitrobenzol übergeht. Principiell gleichartig verhält sich das Anthranil, für dessen Hydroxylaminnatur besonders die Oxydirbarkeit zur Azoxyverbindung bezeichnend ist. Alle Arylhydroxylamine verwandeln sich, wie erinnerlich, mit auffallender Leichtigkeit in die entsprechenden Azoxykörper.

Als Interessantestes unter den Producten der von uns studirten Reaction erscheint uns das in obiger Tabelle zuletzt aufgeführte Orthoazidobenzaloxim. Es bildet sich vermuthlich unter Mitbetheiligung des Luftsauerstoffs im Sinne der Gleichung:



indem das Hydroxylamin bei Gegenwart von Sauerstoff die Quelle des molekularen Stickstoffs bildet, welcher sich mit dem Stickstoffatom des Anthranils zum Azidoradical ( $\text{N}_2$ ) vereinigt:

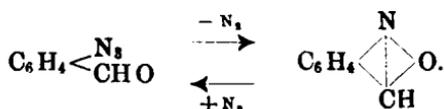


Dieser Vorgang ist ein so eigenartiger<sup>1)</sup> und entbehrt so sehr aller Analogie, dass wir von seiner Thatsächlichkeit erst überzeugt<sup>2)</sup> waren, nachdem wir den betreffenden Versuch zweimal mit dem gleichen, unzweifelhaften Resultat ausgeführt hatten. Die Synthese

<sup>1)</sup> Zur Erklärung desselben könnte man allenfalls auch annehmen, dass das Hydroxylamin sich zunächst zu salpetriger Säure oxydirt, dass diese dann das (in reichlicher Menge bei demselben Versuch auftretende) *o*-Amidobenzaloxim diazotirt, und dass sich Letzteres schliesslich mit noch unverbrauchtem Hydroxylamin zum Azidobenzaloxim umsetzt. Diese Hypothese schliesst aber soviel Unwahrscheinlichkeiten ein, dass wir sie für viel unbrauchbarer halten als die im Text angeführte.

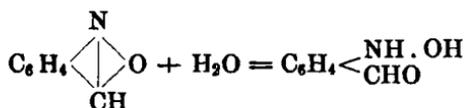
<sup>2)</sup> Ich bin mit Versuchen beschäftigt, auch Arylhydroxylamine durch Stickstoffaddition in Azidoverbindungen überzuführen. B.

des Orthoazidobenzaldehyds aus Anthranil und Hydroxylamin ist die Umkehrung einer erst kürzlich (im gleichen Heft dieser Berichte) von uns mitgetheilten Reaction: der Zerlegung des Azidobenzaldehyds in Stickstoff und Anthranil:

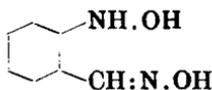


Recht eigenthümlich ist auch das Auftreten von Benzaldoxim unter den Producten der Anthranil-Hydroxylaminreaction; wie dasselbe entsteht (ob etwa durch Reduction von Amidobenzaldoxim?), können wir vorläufig nicht sagen.

Das hier geschilderte Verhalten des Anthranils, seine Umwandelbarkeit in die mannichfachen Derivate des Benzaldehyds bzw. Benzaldoxims erinnert in so auffälliger Weise an den Chemismus der Arylhydroxylamine, dass sich uns die feste Ueberzeugung aufdrängte, das Anthranil müsse unter der Einwirkung des Hydroxylamins zunächst durch Hydratation



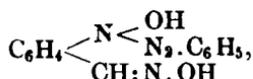
in Orthoaldehydphenylhydroxylamin oder aber in den (dem Letzteren so nahe stehenden) Molekülrest<sup>1)</sup>  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N:} \\ \text{CHO} \end{array}$  übergehen. Wir waren so sehr von der Richtigkeit dieser Annahme durchdrungen, dass wir unser Augenmerk in erster Linie auf die Isolirung des hypothetischen Aldehydphenylhydroxylamins bzw. seines Oxims richteten. Dieses Ziel ist, wie aus dem experimentellen Theil hervorgeht, ohne Schwierigkeit erreicht worden. Das aus Anthranil und freiem Hydroxylamin entstehende Orthohydroxylaminobenzaldoxim



zeigt die bekannten Eigenschaften aromatischer Hydroxylaminbasen: Leichtlöslichkeit in heissem Wasser, Schwerlöslichkeit in Petroläther, stark ausgeprägtes Reduktionsvermögen (gegenüber Silbernitrat, Feh-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 3606 [1900] und 34, 61 [1901].

ling's Lösung etc.), Combinirbarkeit mit Diazobenzolsalz zu einem (noch nicht analysirten) Azohydroxyamid<sup>1)</sup>



welches die dieser Körperklasse eigenthümliche, tiefblaue Eisenfärbung zeigt etc.

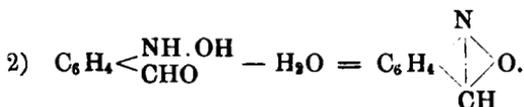
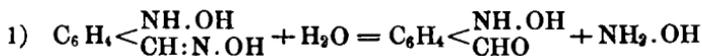
Einen, wie wir glauben, einwandfreien Beweis für die Constitution des Orthohydroxylaminobenzaldoxims fanden wir in der That- sache, dass dasselbe auch durch Reduction des Orthonitrobenzaldoxims



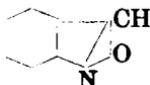
erhalten werden kann.

Die charakteristischste und für die Frage nach der Structur des Anthranils wichtigste Eigenschaft des Orthoaldoximphenylhydroxyl-amins ist die Leichtigkeit, mit welcher es sich in Anthranil zurück- verwandeln lässt; man braucht seine wässrig-salzsaure Lösung nur kurze Zeit stehen zu lassen oder einige Augenblicke zu erwärmen, um die Anthranilbildung an einer die Flüssigkeit plötzlich durch- ziehenden Emulsionswolke erkennen zu können.

Durch die Entdeckung des oximirten Aldehydphenylhydroxyl-amins und seiner nahen verwandtschaftlichen Beziehungen zum An- thranil



ist dem von Friedländer vermuthungsweise aufgestellten Anthranil- symbol



eine directe experimentelle Grundlage gegeben.

### Experimenteller Theil.

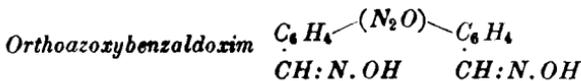
Die Producte der Reaction zwischen Anthranil und Hydroxylamin sind je nach der Versuchsanordnung qualitativ und quantitativ ver-

<sup>1)</sup> Bamberger und Rising, Ann. d. Chem. 316, 272 [1901]; s. auch diese Ber. 29, 103 [1896] und 32, 1677 [1899]; ferner Vierteljahrsschrift d. naturforschenden Gesellsch. in Zürich 1896, 78. — Nomenclatur: diese Ber. 30, 2283 [1897].

schieden. Von den sehr zahlreichen Ansätzen, die wir gemacht haben, theilen wir zunächst nur die drei folgenden mit:

### Versuch I.

2 g Hydroxylaminchlorhydrat werden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, mit soviel absolutem Alkohol vermischt, dass beim Abkühlen keine Ausscheidung erfolgt und nach dem Erkalten mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat in die freie Base verwandelt. Die so bereitete, vom Kochsalz abfiltrirte Hydroxylaminlösung (1 Mol.) wurde mit 3.5 g (1 Mol.) Anthranil versetzt und, nachdem sie drei Tage in verschlossener Flasche sich selbst überlassen war, in einer flachen Schale freiwilliger Verdunstung ausgesetzt. Allmählich scheiden sich an den Rändern des Krystallisiergefässes gelbliche Nadeln ab, welche durch scharfes Absaugen an der Strahlpumpe und Nachwaschen mit möglichst wenig Alkohol von dem sehr reichlich mit ausgefallenem Oel befreit werden; man sammelt die Krystalle im Verlauf etwa einer Woche so oft, als noch eine Neubildung derselben bemerkbar ist. Das alkoholische Filtrat wird jedesmal mit soviel Sprit versetzt, dass die darin schwimmenden Oeltröpfchen wieder in Lösung gehen; von der schliesslich hinterbleibenden Mutterlauge M ist später die Rede. Im Ganzen wurden 10.5 g Anthranil verarbeitet; auf diese beziehen sich die folgenden Angaben.



Gesammtgewicht der (4) abgesaugten und auf Thon getrockneten Krystallanschüsse 0.62 g<sup>1)</sup>. Wie der Schmelzpunkt zeigt, liegt eine reine Substanz und zwar nach Ausweis der Analyse und der Synthese Orthoazoxybenzaldoxim vor. Zum Zweck der Elementaranalyse wurde es einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

0.1348 g Sbst.: 0.2921 g CO<sub>2</sub>, 0.0561 g H<sub>2</sub>O. — 0.0829 g Sbst.: 14.9 ccm N (20°, 724 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 59.15, H 4.22, N 19.70.  
Gef. » 59.10, » 4.62, » 19.54.

Orthoazoxybenzaldoxim bildet weisse, verfilzte Nadeln mit ganz schwach gelblichem Schein vom Schmp.<sup>2)</sup> 210.5—211°, welche sich

<sup>1)</sup> Bei völliger Abwesenheit von Wasser ist die Ausbeute um etwa die Hälfte besser. Ein grosser Theil bleibt natürlich in dem alkoholischen Filtrat gelöst.

<sup>2)</sup> Alle Schmelzpunkte beziehen sich auf abgekürzte (Zincke'sche) Thermometer, bedürfen also kaum einer Correction.

in kochendem Alkohol leicht, ziemlich schwer in kaltem, schwierig in Benzol (selbst bei Siedetemperatur), mässig in Aether, leicht in Aceton und Pyridin, sehr schwer in Ligroin und äusserst spärlich in Wasser lösen. Natronlauge nimmt die Krystalle mit goldgelber Farbe auf und setzt sie auf Säurezusatz als weissen Krystallbrei wieder ab. Beim Kochen mit Salzsäure wird das Oxim, wenn es mit Säure aus alkalischer Lösung gefällt und dadurch in leicht angreifbare Form gebracht ist, unter Bildung von Hydroxylamin hydrolysiert.

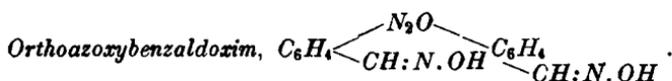
Dass die bei 210.5—211° schmelzenden Krystalle nichts anderes als das Oxim des Orthoazoxybenzaldehyds sind, ergibt sich auch daraus, dass sie durch Oximierung des Letzteren dargestellt werden können. Die Identität beider Präparate wurde durch directen Vergleich unzweifelhaft festgestellt. —

Die alkoholische Mutterlauge M (s. oben) hinterlässt als Verdunstungsrückstand ein braunes, dickes Oel, welches der Dampfdestillation unterworfen wurde. Das Condensat enthält 5.55 g eines Oeles, welches, wie die Menge des daraus in reinem Zustand isolirten Quecksilberchloridsalzes beweist, fast vollständig aus unverändertem Anthranil besteht; dasselbe scheint von sehr geringen Mengen eines oximartigen Körpers begleitet zu sein, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

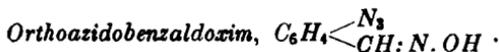
Der Dampfdestillationsrückstand enthält 2.9 g sprödes schwarzes Pech und im Filtrat desselben über 1 g eines in Nadeln krystallisirenden Körpers, welcher zur Hauptsache Orthoamidobenzaldoxim (nach dem Umkrystallisiren aus Benzol constant bei 136—136.5° schmelzend) darstellt. Die Natur etwaiger Nebenproducte ist noch zu ermitteln.

## Versuch II.

Eine nach Vorschrift von Versuch I bereitete und daher etwas Wasser enthaltende, alkoholische Lösung von 3.3 g freiem Hydroxylamin (2 Mol.) wurde zusammen mit 6 g Anthranil (1. Mol.) 2 Tage und nach Zusatz von abermals 3.3 g Hydroxylamin (wie zuvor dargestellt) weitere 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde die Lösung in eine flache Schale gegossen, 2 Wochen freiwilliger Verdunstung überlassen, die sich dabei allmählich ausscheidenden langen Nadeln von Zeit zu Zeit (im Ganzen vier Mal) auf der Pumpe scharf abgesaugt und durch Nachwaschen mit etwas Alkohol vom anhaftenden gelben Oel befreit. Die schliesslich noch erscheinenden Krystalle sind so reichlich mit Oel durchsetzt, dass sie kaum von diesem getrennt werden können; man lässt sie daher in der Mutterlauge M, deren Verarbeitung später beschrieben wird.



Die vier Krystallausscheidungen (3.25 g) werden, da sie sich im Schmelzpunkt nicht unterscheiden, vereinigt und mit (nicht zu viel) doppeltnormaler Salzsäure verrieben, wobei sie grösstentheils mit gelber Farbe in Lösung (L) gehen. Die zurückbleibenden 0.36 g bestehen aus einem in kochendem Wasser sehr wenig und einem darin ziemlich leicht löslichen Körper. Nach wiederholter Extraction mit siedendem Wasser erhält man 0.15 g fast weisser Krystalle, welche, zwei Mal aus Alkohol umgelöst, constant bei 210.5–211° schmelzen und sich dadurch, sowie durch alle übrigen Eigenschaften als Orthoazoxybenzaldoxim kennzeichnen. Rein isolirt 0.08 g. In der letzten alkoholischen Mutterlauge befindet sich ein wenig Azidobenzaldoxim.



Das wässrige Extract des Azoxybenzaldoxims setzt beim Erkalten glänzende, farblose Nadeln ab, welche bei 102–103° schmelzen — aber nicht vollständig, da sie noch ein wenig der Azoxyverbindung enthalten. Beim Auflösen in wenig heissem Benzol bleibt diese zurück, während der in der Ueberschrift bezeichnete Körper aus dem abgekühlten Filtrat in glänzenden, constant bei 103–103.5° schmelzenden Prismen krystallisirt. Seine Identität wurde an der Hand eines Vergleichspräparates<sup>1)</sup> mit Sicherheit festgestellt und überdies durch eine Stickstoffbestimmung controllirt:

0.0873 g Sbst.: 27.1 ccm N (16°, 725 mm).

$C_7H_6N_4O$ . Ber. N 34.57. Gef. N 34.44.

Bei der Eigenartigkeit dieses Versuchsergebnisses hielten wir es nicht für überflüssig, das aus Anthranil entstandene Azidobenzaldoxim mittels kochender Salzsäure zu hydrolysiren, um es auch in Form seiner Zerfallsproducte (Hydroxylamin und Orthoazidobenzaldehyd) identificiren zu können. Der Azidobenzaldehyd ging mit dem abdestillirenden Wasser in äusserst charakteristisch riechenden Oeltröpfchen über und erstarrte in Eiswasser sehr rasch zu den uns wohlbekannten glänzenden Prismen<sup>1)</sup>, deren alkoholische Lösung mit salzsaurem Paranitrophenylhydrazin die orangerothern, seideglänzenden, constant bei 191–192° schmelzenden Nadeln des Orthoazidobenzaldehyd-*p*-Nitrophenylhydrazons<sup>2)</sup> lieferte. Das Hydroxylamin wurde im Destillationsrückstand mittels Fehling'scher Lösung, Quecksilberchlorid etc. nachgewiesen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1336 [1901]. <sup>2)</sup> ibid. S. 1335.

*Orthoamidobenzaldoxim*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{CH:N.OH} \end{matrix}$

Die oben erwähnte, salzsaure Lösung L schied auf Zusatz concentrirten Kaliumacetats einen dicken Krystallbrei ab, welcher abgesaugt, ausgewaschen und auf Thon getrocknet (2.6 g) nach Ausweis des Schmelzpunkts (134—135°) fast reines Orthoamidobenzaldoxim darstellt. Einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, war es analysirbar (Schmp. constant 136—136.5°, Bad 120°):

0.1354 g Sbst.: 0.3064 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 61.76, H 5.88.

Gef. » 61.71, » 5.89.

Des Weiteren wurde es durch Ueberführung in Orthoazidobenzaldehyd<sup>1)</sup> identificirt.

Das essigsaurer Filtrat gab an Aether weitere 0.22 g (etwas weniger reinen) Amidobenzaldoxims ab.

*Benzaldoxim*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:N.OH.

Die Mutterlauge M, welche von den bisher besprochenen drei Aldoximen abgesaugt ist, wird der fractionirten Dampfdestillation unterworfen. Fraction I, reichlich Oel enthaltend, giebt an Aether 0.8 g ab — ein Gemisch von unverändertem Anthranil, Benzaldoxim und wenig Azidobenzaldoxim. Nachdem das Anthranil zur Hauptsache in Form der in gekühltem Alkohol ziemlich schwer löslichen Quecksilberverbindung beseitigt ist, wird das noch bleibende Gemisch mit Natronlauge zerlegt und das mit dieser extrahirbare Benzaldoxim und Azidobenzaldoxim durch Kohlensäure wieder in Freiheit gesetzt. Man identificirte Ersteres in Form seiner hydrolytischen Zerfallsproducte: Hydroxylamin und Benzaldehyd. Der Letztere wurde mit Dampf gereinigt und in die bekannten Nadeln des Pheuylhydrazons (bei 155.5—156° constant schmelzend und sich am Licht bald rosa färbend) übergeführt.

Dampffraction II liefert einen 0.5 g wiegenden Aetherextractionsrückstand — gelbliche, öldurchsetzte Nadeln. Beim Verreiben mit ganz wenig stark verdünnter Salzsäure gehen etwa 0.05 g Orthoamidobenzaldoxim<sup>2)</sup> in Lösung, während eine halbflüssige Krystallmasse auf dem Nassfilter hinterbleibt. Man saugt die öligen Parthien, zur Hauptsache wieder Benzaldoxim (etwa 0.25 g), an der Pumpe möglichst scharf ab und trocknet die auf dem Filter befindlichen Nadeln (0.15 g) auf Thon. Sie erweisen sich durch den Schmelzpunkt und durch das Verhalten gegen heisse Mineralsäuren als Orthoazidobenzaldoxim<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1315, 1333 [1901].

<sup>2)</sup> Dasselbe ist mit Dampf — allerdings sehr langsam — flüchtig.

<sup>3)</sup> Es ist erheblich leichter mit Dampf flüchtig als Amidobenzaldoxim.

Die im Dampfdestillationskolben befindliche Lösung wird von 0.8 g Pech (dasselbe wird für sich noch einige Male mit kochendem Wasser extrahirt) abfiltrirt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand (0.9 g) ist mittels Salzsäure in Orthoamidobenzaldoxim (0.7 g) und Orthoazidobenzaldoxim (ca. 0.1 g) zerlegbar; Ersteres wurde rein isolirt, Letzteres am Verhalten gegen kochende Salzsäure erkannt.

In der wässrigen Schicht, welche von dem eben besprochenen Aetherauszug getrennt wurde, finden sich noch sehr geringe Mengen *o*-Amidobenzaldoxim; sie gehen nach Zusatz von Kaliumacetat in Aether über.

Aus 6 g Anthranil wurden also bei dreiwöchentlicher Behandlung mit 4 Mol.-Gew. Hydroxylamin insgesamt ungefähr erhalten:

3.5 g <i>o</i> -Amidobenzaldoxim.	0.15 g <i>o</i> -Azoxybenzaldoxim.
0.4 g <i>o</i> -Azidobenzaldoxim.	0.6 g unverändertes Anthranil.
0.5 g Benzaldoxim.	0.8 g Pech.

Der Versuch wurde des unerwarteten Resultats wegen mit 12 g Anthranil wiederholt. Der Ansatz war folgender: 14 g Hydroxylaminchlorhydrat, in 7 ccm kochendem Wasser gelöst, mit 100 g absolutem Alkohol verdünnt, dazu unter Kühlung eine Aethylatlösung aus 4.6 g Natrium + 60 g Alkohol. Die vom Kochsalz abgesaugte Flüssigkeit betrug einschliesslich des Waschkohols 190 g. Nachdem dieselbe zwei Tage lang mit 12 g Anthranil gestanden hatte, wurde auch diesmal eine zweite (wie eben angegeben, aus 14 g Chlorhydrat bereitete) Hydroxylaminlösung nachträglich hinzugefügt. Die Verarbeitung erfolgte nach 12 Tagen, im Uebrigen wie beim ersten Versuch und ergab in qualitativer Beziehung die nämlichen Resultate, nur konnte in diesem Fall kein Azoxybenzaldoxim isolirt werden; dafür war der Betrag an *o*-Azidobenzaldoxim sehr viel reichlicher (über 3 g).

### Versuch III <sup>1)</sup>.

Die absolut alkoholische Lösung von 1.5 g Anthranil und 1.25 g freiem Hydroxylamin (3 Mol.) <sup>2)</sup> wurde 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht, vom Alkohol möglichst durch Destillation befreit und in eine Schale gegossen, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Die auf einem Saugfilter von der Mutterlauge befreiten und mit Benzol gründlich gewaschenen Nadeln stellen fast reines

<sup>1)</sup> Das nachfolgend beschriebene Hydroxylaminaldoxim entsteht auch, wenn die absolut alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen Anthranil und Hydroxylamin nach mehrtägigem Stehen und raschem Eindunsten (bei Zimmertemperatur in verschlossener Flasche) mit Benzol gefällt wird.

<sup>2)</sup> Bei Anwendung von 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin liessen sich auch Azoxy- und Amido-Benzaldoxim nachweisen.

*Orthohydroxylaminobenzaldoxim*,  $C_6H_4 < \begin{matrix} NH.OH \\ CH:N.OH \end{matrix}$ ,

dar (0.8 g). Das Filtrat scheidet beim Stehen weitere Mengen desselben ab. Ob auch andere Körper erzeugt werden, ist noch zu untersuchen.

Hydroxylaminobenzaldoxim krystallisirt aus erkaltendem Chloroform in weissen, langen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 120—121° (Bad 100°) unter Bräunung und Aufschäumen (bei langsamem Erhitzen einige Grade niedriger) schmelzen<sup>1)</sup>. Löslichkeit:

Alkohol, Aether, Aceton: sehr leicht schon in der Kälte. — Benzol: kochend schwer, kalt sehr schwer (anscheinend in der Hitze allmähliche Zersetzung). — Wasser: heiss leicht, kalt recht schwer (anscheinend beim Kochen allmähliche Zersetzung). — Chloroform: siedend ziemlich leicht, kalt schwer. — Petroläther: äusserst schwer.

0.1241 g Sbst. (aus Benzol krystallisirt): 0.2518 g CO<sub>2</sub>, 0.063 g H<sub>2</sub>O. — 0.1028 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 724 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 55.26, H 5.26, N 18.40.

Gef. » 55.33, » 5.64, » 18.36.

Die wässrige Hydroxylaminobenzaldoximlösung reducirt Silbernitrat sofort (im allerersten Moment scheint ein weisses Silbersalz auszufallen) und scheidet auf Zusatz von Fehling's Reagens zunächst einen dunklen Niederschlag ab (Kupfersalz?), welcher sich äusserst rasch in gelbes Kupferhydroxydul verwandelt. Kupferacetat fällt voluminöse, braunschwarze Flocken eines Kupfersalzes. Eisenchlorid erzeugt im ersten Augenblick eine grüne Fällung, welche sehr rasch eine schmutzig dunkle Farbe annimmt.

In Alkalien und Ammoniak (sehr viel schwerer in Soda) löst sich das farblose Hydroxylaminobenzaldoxim mit citronengelber Farbe auf. Suspendirt man es in Wasser, so geht es auf Zusatz verdünnter Salzsäure zunächst in Lösung. Beim kurzen Stehen, viel schneller beim Erwärmen, verwandelt sich die klare Flüssigkeit in eine stark nach Anthranil riechende Emulsion<sup>2)</sup>, aus welcher das Anthranil durch Dampfdestillation entfernt werden kann; die Identificirung desselben erfolgte mit Hilfe des schön krystallisirten Quecksilbersalzes (Schmp. 178°). Im Rückstand befindet sich Hydroxylamin.

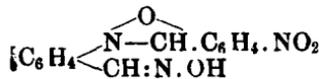
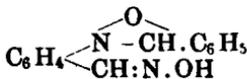
Vermischt man die wässrige Lösung des Oxims erst mit Natriumnitrit und gibt dann Salzsäure hinzu, so tritt eine orangerothe Färbung auf.

Mit Aldehyden, z. B. Benzaldehyd und Paranitrobenzaldehyd, condensirt sich Hydroxylaminobenzaldoxim beim Stehen äquimolekularer

<sup>1)</sup> Auch die Weite des Röhrchens beeinflusst den Schmelzpunkt.

<sup>2)</sup> Dieselbe enthält deutlich erkennbare alkalilösliche Flocken, also ausser Anthranil noch andere (bisher ununtersuchte) Substanzen (vielleicht Azoxybenzaldoxim?).

alkoholischer Lösungen zu schön krystallisirten Körpern, deren Zusammensetzung den Formeln



entspricht.

**Benzylidenverbindung:** Weisse, glänzende Nadeln (aus erkaltendem Alkohol) vom Schmp. 172—172.5°. (Bad 140°; Schmp. abhängig von der Erhitzungsart).

0.1146 g Sbst.: 0.2935 g CO<sub>2</sub>, 0.055 g H<sub>2</sub>O. — 0.0943 g Sbst.: 10 ccm N (17°, 731 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.67.

Gef. • 69.84, » 5.33, » 11.80.

**Paranitrobenzylidenverbindung:** Seideglänzende Nadelchen (gelb aus Alkohol, weiss aus Benzol). Auf die eigenthümlichen Farben- und Schmelzpunkts-Verhältnisse kommen wir später zurück.

0.1064 g Sbst. (Schmp. 178°, Bad 160°): 14.2 ccm N (16°, 732 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. N 14.73. Gef. N 14.94.

Beide Körper werden leicht von Aetzlaugen und concentrirtem Ammoniak mit intensiv rother Farbe aufgenommen. Nach kurzem Stehen verschwindet die Farbe unter gleichzeitiger Abscheidung gelber Krystallflocken.

*Reduction von o-Nitrobenzaldoxim zu o-Hydroxylaminobenzaldoxim,*



5 g Nitrooxim wurden in eine Mischung von 5 ccm Alkohol, 15 ccm Wasser und 5 ccm doppeltnormalem Salmiak eingetragen und bei andauernd 65—70° unter fortwährendem, heftigem Schütteln im Verlauf von 10 Minuten mit 8 g Zinkstaub reducirt; zum Schluss wurde noch 2 Minuten weiter geschüttelt. Der rasch abgekühlte Kolbeninhalt wurde nun sammt Zinkstaub erschöpfend ausgeäthert und das getrocknete Extract vom grössten Theil des Lösungsmittels durch Destillation befreit. Auf Zusatz von Chloroform verwandelt sich der Rückstand in einen Brei weisser, seidenglänzender Nadeln, welche, abgesaugt und mit Chloroform nachgewaschen, ohne Weiteres reines o-Hydroxylaminobenzaldoxim darstellen — mit obigem in jeder Beziehung identisch.

0.1125 g Sbst.: 0.2283 g CO<sub>2</sub>, 0.0567 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 55.26, H 5.62.

Gef. • 55.34, • 5.60.

Weitere Beweise für die Hydroxylaminnatur des vorliegenden Körpers hoffen wir bald nachliefern zu können. —

Als wir eine alkoholisch-wässrige Anthranillösung mit Hydroxylamin und Luft bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd behandelten, entstand (neben anderen, noch zu untersuchenden Körpern) zur Hauptsache ein Gemisch von Orthoamido- und Ortho-nitro-Benzaldoxim, deren Identität durch Schmelzpunkte, Reactionen und nachfolgende Analysen festgestellt wurde:

Nitrobenzaldoxim<sup>1)</sup>: 0.1437 g Sbst.: 0.2673 g CO<sub>2</sub>, 0.0471 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 50.91, H 3.70.

Gef. » 50.70, » 3.64.

Amidobenzaldoxim: 0.0726 g Sbst.: 13.9 ccm N (22°, 723 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. N 20.58. Gef. N 20.57.

Mit der genaueren Festlegung der Bedingungen, unter welchen diese Resultate erhalten wurden, sind wir noch beschäftigt.

Die Untersuchungen über Anthranil werden fortgesetzt.

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

### 605. Arthur Michael:

#### Zur Kenntniss der Substitutionsvorgänge in der Fettreihe.

(Eingegangen am 19. November 1901; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Nach einer Auffassung von Kekulé<sup>2)</sup> besteht das erste Stadium jeder chemischen Umsetzung in einer gegenseitigen Anziehung der auf einander wirkenden Moleküle, derart, dass sie sich dabei gewissermassen zu Doppelmolekülen verschmelzen, worauf, unter Ausgleich der chemischen atomaren Verwandtschaften, ein Zerfall derselben in mindestens zwei Moleküle eintritt. Diese wichtige, aber fast vergessene Vorstellung versinnbildlicht nicht nur in anschaulicher Weise die bei einer Reaction sich abspielenden Vorgänge, sondern ist zum Verständniss des thatsächlich Bekannten wohl geradezu unentbehrlich<sup>3)</sup>. Sie ist aber noch einer weiteren Ausbildung fähig, indem man die Erfahrungen, die man über das Bestreben der Säuren, sich zu neutralisiren, gemacht hat, auf die Vorgänge überträgt, die

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt nicht, wie in der Litteratur (d. Ber. 18, 3060 [1882]) angegeben, bei 95°, sondern bei 99.5—100.5° (corr.).

<sup>2)</sup> Lehrb. d. org. Chem. I, 142.

<sup>3)</sup> Es ist ohne Annahme einer solchen specifischen molecularen Anziehung sonst nicht verständlich, dass Wasserstoff, ganz unabhängig von der Menge des vorhandenen Halogens, in organischen Verbindungen schrittweise durch Halogen ersetzt wird.