

alkalischen Lösung durch Säuren unverändert und quantitativ wieder ausgefällt werden.

Eine Lösung von 0.2 g *o*-Nitrobenzaldehyd in ca. 0.5 ccm Alkohol wird in 4 ccm doppeltnormale Natronlauge gegossen. Die so entstandene *ganz schwach gelblich gefärbte* Lösung bleibt auch beim Verdünnen klar. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt *o*-Nitrobenzaldehyd aus (Schmp. 43⁰, corr. Gew. 0.18 g).

Ganz analog verhalten sich die *p*- und *m*-Verbindungen mit der Ausnahme, dass im letzten Falle etwas mehr Natronlauge nöthig ist, um eine klare Lösung zu erhalten.

Bei längerer Berührung mit Aetzkali-Lösungen tritt selbstredend die Cannizzaro'sche Reaction ein, wie es auch Friedländer und Henriques ¹⁾ beim *o*-Nitrobenzaldehyd und Basler ²⁾ bei der *p* Verbindung gezeigt haben. Auch aus Metanitrobenzaldehyd entsteht beim Verreiben mit 30-procentiger Natronlauge nach 5 Minuten die entsprechende Carbonsäure.

Besonderes Interesse besitzen diese Erscheinungen mit Rücksicht auf die Arbeiten von Meisenheimer ³⁾, durch welche die chinoide Natur der von ihm untersuchten Nitroaryl-Verbindungen festgestellt wurde. Da die Lösungen der Nitrobenzaldehyde in Natronlauge so gut wie farblos sind, dürfte eine ähnliche Bindung, wie die von Meisenheimer nachgewiesene, hier nicht anzunehmen sein ⁴⁾.

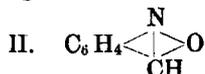
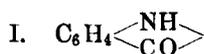
Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

160. Eug. Bamberger: Ueber die Constitution des Anthranils.

[III. Mittheilung über Anthranil ⁵⁾.

(Eingang. am 23. Februar 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Zu den beiden von Friedländer ⁶⁾ aufgestellten Anthranilformeln



haben in neuerer Zeit eine ganze Reihe von Forschern Stellung genommen. Ernst Erdmann ⁷⁾, Buhlmann und Einhorn ⁸⁾,

¹⁾ Diese Berichte 14, 2801 [1881]. ²⁾ Diese Berichte 16, 2714 [1883].

³⁾ Ann. d. Chem. 323, 205 [1902].

⁴⁾ In dieser Hinsicht scheint es nicht ohne Interesse zu sein, dass sich *m*-Nitroacetophenon, wenn überhaupt, nur in äusserst geringer Menge in Alkali löst.

⁵⁾ Die beiden ersten Mittheilungen über Anthranil, s. diese Berichte 34, 3874 und 4015 [1901].

⁶⁾ Diese Berichte 15, 2105 [1882]; 28, 1883 [1895].

⁷⁾ Diese Berichte 32, 2162 [1889]. ⁸⁾ Diese Berichte 34, 3788 [1901].

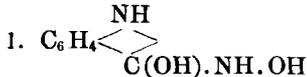
Heller und Fiesselmann¹⁾, Anschütz und Schmidt²⁾ sprachen sich zu Gunsten der ersten aus; die zweite, erst verhältnissmässig spät von Friedländer und Schreiber³⁾ empfohlene Formel hat meines Wissens nur in Bamberger und Demuth⁴⁾ einen Verteidiger gefunden. Ich werde im Folgenden zu zeigen suchen, dass die Ansicht der Letzteren zutreffend ist. Bevor dies durch positive Gründe belegt wird, sollen die von den Gegnern des Symbols II vorgebrachten Argumente einer Kritik unterzogen werden.

A. Besprechung

der gegen die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{matrix}$ erhobenen Einwände.

I.

Von Buhlmann und Einhorn⁵⁾ und etwa gleichzeitig von Bamberger und Demuth⁴⁾ ist aus Anthranil und Hydroxylamin ein Additionsproduct $C_7H_8N_2O_2$ erhalten worden, welchem — je nachdem man die erste oder zweite obiger Anthranilformeln bevorzugt — eine bicyclische oder monocyclische Structur zugesprochen werden muss:



Ohne sich endgültig zu entscheiden, neigen die HH. Buhlmann und Einhorn aus bestimmten, ihrer Abhandlung zu entnehmenden Gründen offenbar mehr der ersten unter diesen Formeln und dementsprechend auch mehr dem zugehörigen Anthranilsymbol I zu.

Die Gründe für diese Wahl fallen dahin, seitdem Bamberger und Demuth⁴⁾ jenes Additionsproduct $C_7H_8N_2O_2$ mit Sicherheit als Orthohydroxylaminobenzaldoxim $C_6H_4(NH.OH).CH:NOH$ erkannt haben⁶⁾. Das Resultat der Bamberger - Demuth'schen Arbeit ist durch neuere (noch unveröffentlichte) Versuche von Hrn. Elger bestätigt worden.

Dass sich *o*-Hydroxylaminobenzaldoxim nicht unter der Einwirkung von Mineralsäuren in ein *p*-Aminophenolderivat umlagert, sondern in Anthranil und Hydroxylamin zerfällt, muss man wohl da-

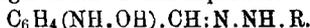
1) Ann. d. Chem. 324, 135 [1902]. 2) Diese Berichte 35, 3470 [1902].

3) Diese Berichte 28, 1383 [1895].

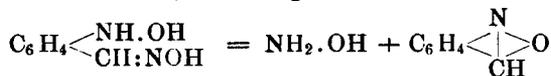
4) Diese Berichte 34, 3874, 4015 [1901]; 35, 1885 [1902].

5) Diese Berichte 34, 3788 [1901].

6) Wahrscheinlich sind die von Buhlmann - Einhorn aus Anthranil und Hydrazinbasen dargestellten Additionsproducte analog constituirt:



rauf zurückführen, dass die Geschwindigkeit der letzteren, schon durch destillirtes Wasser¹⁾ zu ermöglichenden Reaction:



erheblich grösser ist als die der Isomerisation zu



Jene Dissociation erfolgt bei Gegenwart von Wasserstoffionen auch ohne Erwärmung ziemlich rasch, während die Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Aminophenole unter gleichen Umständen viel längere, oft nach Wochen zu bemessende Zeit erfordert.

II.

Die aus Arylhydroxylaminen und Aldehyden entstehenden *N*-arylrten Isoaldoxime $\text{Ar.N} \left\langle \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{CH.R} \end{array} \right\rangle$ werden durch Säuren leicht in ihre Generatoren zerlegt²⁾. Wäre Anthranil ein »innerer« Isoaldoximäther

$\text{N} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{CH}$, so sollte es — sagen die Hrn. Erdmann, sowie

Buhlmann und Einhorn — säureempfindlich sein; da es das nicht ist, sei das Symbol $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ wahrscheinlicher.

Dem gegenüber ist darauf hinzuweisen, dass das im »inneren« Isoaldoximäther $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{O}$ vorhandene, fünfgliedrige Ringsystem von vornherein eine besondere Beständigkeit voraussehen lässt.

III.

In neuester Zeit ist von mehreren Autoren, Heller und Fiesselmann, sowie Anschütz und Schmidt, die schon von Friedländer³⁾ in einer seiner grundlegenden Anthranilarbeiten abgeleitete Formel

des »Benzoylanthranils« $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N.CO.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ bestätigt⁴⁾ und dies Er-

gebniss zu Gunsten des Anthranilsymbols $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ verwertet worden. Dabei wurde natürlich vorausgesetzt, dass das Anthranil und die »Acylanthranile« analog constituirt sind.

¹⁾ Unveröffentlichte Versuche von Hrn. Elger.

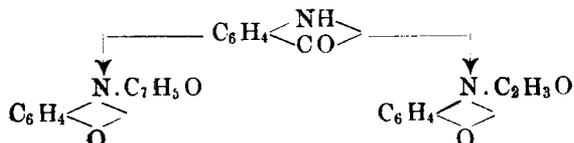
²⁾ Diese Berichte 27, 1556 [1894]; 33, 941 Fussnote [1900]; s. a. Vierteljahrsschrift der Züricher Naturforsch. Gesellschaft 1896, 177.

³⁾ Diese Berichte 16, 2229 [1883].

⁴⁾ Die Arbeit von Anschütz und Schmidt bezieht sich auf »Acetan-
thranil«; diese Berichte 35, 3470 [1902].

Diese Voraussetzung ist meines Erachtens unberechtigt und in Folge dessen ein Rückschluss von der Structur des »Benzoylanthranils« auf diejenige des Anthranils unstatthaft.

Die Annahme der Constitutionsanalogie von Anthranil und »Acyl-anthranilen« beruht lediglich auf dem Umstand, dass Anthranil durch Behandlung mit Benzoylchlorid oder Essigsäureanhydrid in »Benzoyl- bezw. Acetylanthranil« umgewandelt werden kann. Allein die Versuchsbedingungen, durch welche diese Uebergänge erzwungen wurden, sprechen, wie mir scheint, nicht gerade für die structurelle Analogie des Anfangs- und des End-Systems. Entspreche der Bau des Anthranils der (sicher erkannten und niemals bezweifelten) Constitution des »Benzoyl- und Acetyl-Anthranils«, so sollten sich diese Beziehungen in der Leichtigkeit widerspiegeln, mit der die Umwandlungen



sich vollziehen. Indess bedarf es, wie es scheint, zur Benzoylirung des Anthranils erhöhter Temperatur¹⁾ und zur Acetylirung²⁾ längeren Erhitzens mit Essigsäureanhydrid auf 130–150°. Bedenkt man, dass Anthranilsäure beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Pyridin³⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur in kürzester Zeit zur Hauptsache in »Benzoylanthranil« und Benzoylanthranilsäure übergeht, während Anthranil unter diesen Umständen⁴⁾ zum weitaus grössten Theil unverändert bleibt, so drängt sich einem die Ueberzeugung auf, dass die Anthranilsäure in viel engeren Beziehungen zum »Benzoylanthranil« steht als das Anthranil. Man wird in dieser Ueberzeugung noch bestärkt, wenn man sich erinnert, um wie viel leichter »Benzoylanthranil« zu Benzoylanthranilsäure und »Acetylanthranil« zu Acetanthranilsäure hydratisirt werden als Anthranil zu Anthranilsäure. Diese schon aus den vorliegenden Literaturangaben⁵⁾ ersichtliche Thatsache ist von

¹⁾ Friedländer und Wleugel, diese Berichte 16, 2229 [1883].

²⁾ Anschütz und Schmidt, diese Berichte 35, 3473 [1902].

³⁾ Heller und Fiesselmann, Ann. d. Chem. 324, 134 [1902].

⁴⁾ Hr. Elger erhielt aus 1.7 g Anthranil 1.1 g in unverändertem Zustand wieder; Benzoylanthranil und (aus Letzerem entstandene) Benzoylanthranilsäure fanden sich nur in sehr geringer Menge vor. Auch Einhorn und Buhlmann haben (nach einer Privatmittheilung) aus Anthranil, Benzoylchlorid und Pyridin nur »eine geringe Menge Benzoylanthranil« erhalten.

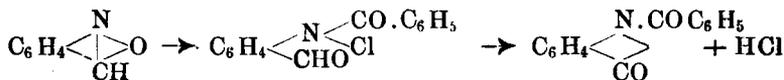
⁵⁾ Friedländer und Wleugel, diese Berichte 16, 2229 [1883]; Bredt und Hof, diese Berichte 33, 29 [1900]; Anschütz, Schmidt und Greiffenberg, diese Berichte 35, 3484 und 3473 [1902].

Hrn. Elger durch einige vergleichende Versuche besonders festgestellt worden.

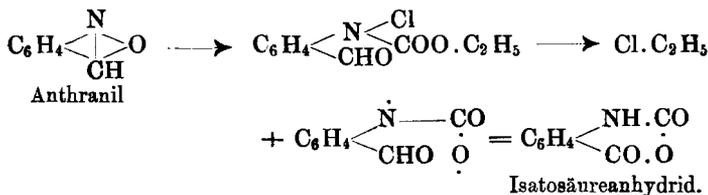
Der beim Erwärmen mit Benzoylchlorid vor sich gehende Uebergang des Anthranils in »Benzoylanthranil« ist bei Zugrundelegung des

Symbols $C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{array}$ sehr wohl verständlich, sobald man annimmt,

dass das Säurechlorid — ähnlich wie Hydroxylamin¹⁾ — zunächst ringspaltend an das Anthranil angelagert wird, und dass das so erzeugte Additionsproduct alsdann in Chlorwasserstoff und »Benzoylanthranil« zerfällt:



Dasselbe Erklärungsprincip ist auf die Umwandlung des Anthranils in Isatosäureanhydrid²⁾ (»Anthranilcarbonsäure«) $C_6H_4 \begin{array}{c} NH \cdot CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad CO \cdot \dot{O} \end{array}$ anwendbar. Auch diese Reaction erfolgt unter Umständen (Erhitzen mit Chlorkohlensäureester im Rohr auf 120—140°), welche einen tieferen Eingriff des Reagens in die Anthranilmolekel vermuthen lassen und daher keinen sicheren Rückschluss auf den Bau derselben gestatten. Unter Benutzung der von mir befürworteten Anthranilformel lässt sich die Wirkungsweise des Chlorkohlensäureesters folgendermaassen darstellen:



IV.

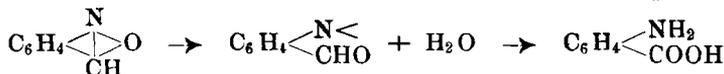
Ernst Erdmann³⁾ »kann die Auffassung des Anthranils als eines Anhydrids des Phenylhydroxylaminaldehyds, $C_6H_4 \begin{array}{c} CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}$, nicht theilen, da sie für den leichten Uebergang des Anthranils in Anthranilsäure (durch Aetzlaugen) keine einfache Erklärung bietet«.

¹⁾ Bamberger und Demuth, diese Berichte 34, 4017, 4019 [1901]. Ueber Ringspaltung durch Benzoylchlorid vergl. Bamberger und Berlé, Ann. d. Chem. 273, 342 [1893].

²⁾ Friedländer und Wleugel, diese Berichte 16, 2227 [1883].

³⁾ Diese Berichte 32, 2162 [1899].

Ich finde die Erklärung sehr naheliegend: der Anthranilring öffnet sich unter der Einwirkung des Alkalis zum *o*-Aldehydphenylimid, welches sich — als nicht existenzfähiger Molekularrest — unter Aufnahme der Elemente des Wassers intramolekular absättigt¹⁾



V.

Die HHrn. Anschütz und Schmidt²⁾ führen zu Gunsten der Anthranilformel $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ Gründe physikalischer Natur an. Der Vergleich der Siedepunkte des flüssigen Anthranils und des festen Acetantranils, $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \right)$, giebt denselben Unterschied, wie ihn die Siedepunkte des flüssigen Methylanilins und des festen Methylacetanilids zeigen.

Diese Thatsache lässt sich selbstverständlich nicht zu einem Einwand gegen das Symbol $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle$ verwerthen. Wichtiger ist das

Resultat der refractometrischen Untersuchung, welches Anschütz und Schmidt »Werthe ergab, die mit der aus der Anthranilformel, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$, berechneten Molekularrefraction übereinstimmten«. Ich habe Hrn. Prof. Brühl um sein Urtheil über die theoretische Bedeutung dieses Zahlenergebnisses ersucht und von ihm folgende Antwort erhalten:

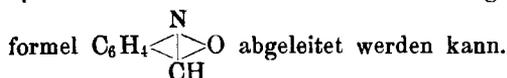
»Der von Anschütz gefundene Mittelwerth der Molekularrefraction $M_D = 33.682$ stimmt zwar sehr gut mit dem für die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ berechneten 33.76, dagegen weniger mit dem für $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle$ berechneten 32.994; eine ganz sichere Entscheidung lässt aber in diesem Fall die immerhin ziemlich geringe Differenz nicht wohl zu. Denn es wäre möglich, dass die eigenartige Configuration in $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle$, nämlich die Vereinigung einer Brückenbindung und eines dreigliedrigen Ringes, eine annähernd ähnliche Erhöhung der Molekularrefraction bewirkt, wie die doppelte Bindung zwischen C und O in $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ — wofür (freilich etwas entfernte) Analogieen im Verhalten gewisser Trimethylenderivate vorliegen.

¹⁾ Bamberger und Demuth, *ibid.* 34, 3874 [1901].

²⁾ *ibid.* 35, 3471 [1902].

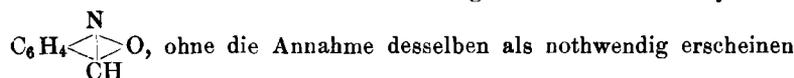
Mit grösserer Sicherheit liesse sich diese Frage optisch durch Bestimmung der Dispersion $M_D - M_\alpha$ prüfen, da der Einfluss der Doppelbindungen auf die Dispersion sehr bedeutend ist, während bei Ringschliessungen erhebliche Dispersionssteigerungen bisher nicht beobachtet wurden. — Leider beschränkt sich die Mehrzahl der Chemiker bei Prüfungen des optischen Verhaltens auf die Bestimmung der Molekularrefraction M_D für Natriumlicht und macht von der in vielen Fällen entscheidenden Molekular-Dispersion $M_D - M_\alpha$ sehr selten Gebrauch.

Aus diesem Urtheil Brühl's ergibt sich, dass auch aus dem optischen Verhalten kein entscheidendes Argument gegen die Anthranilformel



B. Thatsachen, welche zu Gunsten der Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ sprechen.

Die bisher entwickelten Argumente — lediglich negativen Charakters — beweisen nur die Zulässigkeit des Anthranilsymbols



zu lassen; die Concurrenzformel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ ist also nicht abgethan. Zum Zweck der Herbeischaffung entscheidenden Thatsachenmaterials habe ich daher — in Gemeinschaft mit den HHrn. Dr. Ed. Demuth und Franz Elger — einige weitere, zum Theil in den nachfolgenden Mittheilungen beschriebene Versuche angestellt; das Ergebniss ist von so zwingender Beweiskraft, dass ich hoffe, in Zukunft

auch die bisherigen Gegner der Anthranilformel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ auf meiner Seite zu haben.

I.

Das Anthranil erscheint durch seine engen Beziehungen zum *o*-Hydroxylaminobenzaldoxim¹⁾ als Anhydrid des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds:



In Bezug auf die theoretische Bedeutung dieser umkehrbaren Reaction kann auf frühere Darlegungen¹⁾ verwiesen werden.

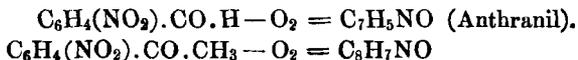
¹⁾ Bamberger und Demuth, diese Berichte 34, 4019 [1901]; s. a. Buhlmann und Einhorn, ibid. S. 3788.

Neuerdings ist es mir zusammen mit Hrn. Dr. Demuth gelungen, den (hypothetischen) Hydroxylaminobenzaldehyd¹⁾ selbst in Anthranil überzuführen.

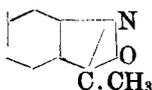
Wie sich aus dieser neuen Bildungsweise des Anthranils die Isoaldoxim-Formel desselben ergibt, ist aus der nachfolgenden Abhandlung zu ersehen.

II.

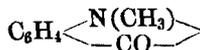
Anthranil entsteht bekanntlich bei gelinder Reduction des Ortho-nitrobenzaldehyds. Unterwirft man Ortho-nitroacetophenon der gleichartigen Behandlung, so erhält man, wie ich mit Hrn. Elger festgestellt habe, ein dem Anthranil bezüglich der procentualen Zusammensetzung entsprechendes Reductionsproduct von der Formel C_8H_7NO :



Die Verbindung C_8H_7NO kann gemäss ihrer Entstehungsweise nur ein bicyclisches System von der Formel



sein; eine dem älteren Anthranilsymbol entsprechende Structur



ist in diesem Fall ausgeschlossen.

Das Reductionsproduct des Nitroacetophenons erscheint nun aber nicht nur durch die Art seiner Entstehung, sondern vor allem durch seine Eigenschaften als ein wahres Homologon des Anthranils. Es ist ein Oel von ähnlichem Geruch, ebenfalls ganz leicht mit Dampf flüchtig, bildet mit Quecksilberchlorid ein dem Anthranil-Sublimat ähnliches Additionsproduct, ist schwach basisch . . . kurz erinnert in den mannichfachsten Beziehungen in so auffallender Weise an Anthranil, dass die Homologie beider Stoffe nicht wohl bezweifelt werden kann. Ich bezeichne das Oel C_8H_7NO deshalb als Methylanthranil und drücke sein Verhältniss zum Anthranil durch die Formeln:



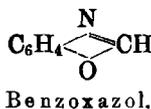
aus.

¹⁾ Derselbe erfährt ausser der Anhydrisirung zu Anthranil noch andere, bei späterer Gelegenheit zu besprechende Veränderungen.

Das Reductionsproduct des *o*-Nitroacetophenons ist bereits vor uns von R. Camps ¹⁾ erhalten worden; es wurde zunächst (ohne dass es analysirt worden wäre und mit allem Vorbehalt) als *o*-Hydroxylaminoacetophenon, später auf Grund mehrerer, irrthümlich interpretirter Elementaranalysen als *o*-Diacetohydrazobenzol, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, angesprochen. Beide Auffassungsweisen sind, wie ich demnächst in Gemeinschaft mit Hrn. Elger zeigen werde, unzutreffend. Hätte Camps zufällig einmal Anthranil in Händen gehabt, so wäre ihm die wahre Natur jenes »küpenartig riechenden und an Chinolin erinnernden« Oeles sicherlich nicht verborgen geblieben. Reductionsmittel führen dasselbe in *o*-Aminoacetophenon über ¹⁾; es verhält sich also auch in dieser Beziehung wie Anthranil, das bekanntlich durch hydrirende Mittel in *o*-Aminobenzaldehyd umgewandelt wird.

III.

Als »inneres« Anhydrid des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds, $C_6H_4(NH.OH).CHO$, sollte das Anthranil dem von Ladenburg ²⁾ aufgefundenen »inneren« Anhydrid des *o*-Formylaminophenols, $C_6H_4(NH.CHO).OH$, dem Benzoxazol, structurell und daher wohl auch im Verhalten verwandt sein:

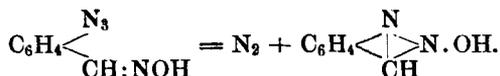


Die von Seiten des Entdeckers über das Benzoxazol vorliegenden Angaben ³⁾ sind zu spärlich, als dass man sich von diesem Körper eine präzise Vorstellung machen könnte. Ich habe Benzoxazol daher selbst dargestellt und war überrascht, in ihm eine dem Anthranil geradezu frappant ähnliche Substanz zu finden.

Auf die Eigenschaften des Benzoxazols soll bei anderer Gelegenheit näher eingegangen werden.

IV.

o-Azidobenzaldoxim verwandelt sich unter Einbusse einer Molekel Stickstoff in eine Säure, welche mit Bestimmtheit als *N*-Oxyindazol ⁴⁾ charakterisirt werden konnte:

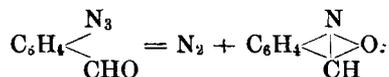


¹⁾ Diese Berichte 32, 3232 [1899] und Arch. Pharm. 240, 423 [1902].

²⁾ ibid. 10, 1124 [1877].

³⁾ Diese Berichte 10, 1124 [1877]. ⁴⁾ ibid. 35, 1886 [1902].

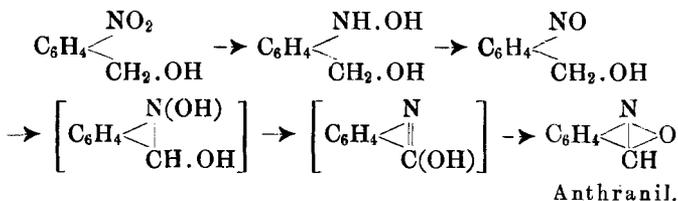
Azidobenzaldehyd lässt sich in analoger Weise in Anthranil¹⁾ überführen:



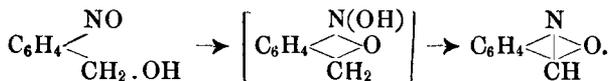
Diese Thatsachen sprechen dafür, dass das Oxyindazol das Oxim des Anthranils ist und in diesem daher ein fünfgliedriges Ringsystem vorhanden ist.

V.

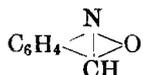
Im Verlauf der Untersuchungen über das Anthranil wurde eine neue Bildungsweise dieses Körpers aufgefunden, welche zwar in beiden, oft genannten Formeln $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ und $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{O} \end{array}$ einen gleich zweckmässigen Ausdruck findet und daher für das vorliegende Strukturproblem ohne Bedeutung ist, aber gleichwohl hier Erwähnung finden soll. Das Anthranil wird erhalten, wenn man dem *o*-Nitrosobenzylalkohol die Elemente des Wassers entzieht. Nitrosobenzylalkohol ist leicht aus *o*-Nitrobenzylalkohol darstellbar, indem man denselben erst zum Hydroxylaminobenzylalkohol reducirt und diesen dann mit Eisenchlorid oder Sulfomonopersäure oxydirt:



Die Anhydrisirung des Nitrosobenzylalkohols zum Anthranil kann natürlich auch in anderer, z. B. folgender Weise dargestellt werden:



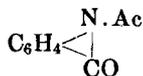
Das Ergebniss der vorangehenden Betrachtungen lässt sich dahin zusammenfassen, dass die Anthranilformel



die einzige ist, welche sämmtlichen, bisher festgestellten Thatsachen

¹⁾ Diese Berichte 35, 1886 [1902].

der Anthranilchemie Rechnung trägt ¹⁾. Da die »Acylanthranile« einen dieser Formel nicht entsprechenden Structurtypus



aufweisen, empfiehlt es sich, dieselben künftighin als »Benzoyl- bzw. Acetyl-Isoanthranil« zu bezeichnen.

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

161. Eug. Bamberger und Ed. Demuth:

Oxydation des Orthoaminobenzaldehyds zu Anthranil.

(Eingeg. am 23. Februar 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Der den nachfolgend mitgetheilten Versuchen zu Grunde liegende Gedankengang ist folgender:

β -Substituirte Hydroxylamine, R.NH.OH , condensiren sich mit Aldehyden R'.CHO zu Isoaldoximäthern, R.N.CH.R' , niemals aber

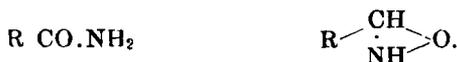


— soweit die bisherigen Erfahrungen reichen — zu Säureamiden, R.NH.CO.R' ; diese Thatsache ist in zahlreichen Fällen durch Beckmann²⁾ und Benrend³⁾ in der Fettreihe, durch Bamberger und seine Schüler in der aromatischen Reihe festgestellt worden.

Nun stehen die beiden, zur Zeit mit einander concurrirenden Anthranilformeln ⁴⁾



in gleichem Verhältniss wie die Formeln der Säureamide zu denen der Isoaldoxime:



¹⁾ Hr. Prof. Einhorn, welchem ich vorliegende Arbeit vor der Drucklegung übersandt habe, ersucht mich mitzutheilen, dass er und Buhlmann nach Abschluss ihrer (später zu veröffentlichenden) Versuche über das An-

thranil »die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{O}$ nun ebenfalls für die richtige halten.«

²⁾ Diese Berichte 22, 438, 1534 [1889].

³⁾ ibid. 22, 617 [1889]; Ann. d. Chem. 257, 215 [1890]; 263, 198, 199, 205 [1891]; 265, 243, 246 [1891]; 298, 190 ff. [1897]; 314, 235, 236 [1901].

⁴⁾ s. die voranstehende Abhandlung.