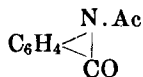


der Anthranilchemie Rechnung trägt <sup>1)</sup>. Da die »Acylantranile« einen dieser Formel nicht entsprechenden Structurtypus



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:

$\beta$ -Substituirte Hydroxylamine,  $\text{R.NH.OH}$ , condensiren sich mit Aldehyden  $\text{R'.CHO}$  zu Isoaldoximäthern,  $\text{R.N}\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}\text{R'}$ , niemals aber

— soweit die bisherigen Erfahrungen reichen — zu Säureamiden,  $\text{R.NH.CO.R'}$ ; diese Thatsache ist in zahlreichen Fällen durch Beckmann<sup>2)</sup> und Benrend<sup>3)</sup> in der Fettreihe, durch Bamberger und seine Schüler in der aromatischen Reihe festgestellt worden.

Nun stehen die beiden, zur Zeit mit einander concurrirenden Anthranilformeln <sup>4)</sup>



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



<sup>1)</sup> 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  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{O}$  nun ebenfalls für die richtige halten.«

<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 438, 1534 [1889].

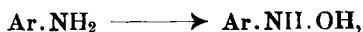
<sup>3)</sup> ibid. 22, 617 [1889]; Ann. d. Chem. 257, 215 [1890]; 263, 198, 199, 205 [1891]; 265, 243, 246 [1891]; 298, 190 ff. [1897]; 314, 235, 236 [1901].

<sup>4)</sup> s. die voranstehende Abhandlung.

Anthranil I stellt ein »inneres« Säureamid, Anthranil II einen »inneren« Isoalldoximäther dar.

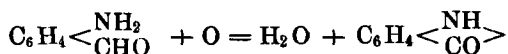
Gelänge es, *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CHO \\ NH.OH \end{array} \right\rangle$ , einer intramolekularen Condensation zu unterwerfen, so müsste nach Obigem das Product derselben als »innerer« Isoalldoximäther,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH \\ N \end{array} \right\rangle O$ , aufgefasst und, falls dieses Condensationsproduct identisch mit Anthranil wäre, das Letztere durch die nämliche Structurformel (II) ausgedrückt werden.

*o*-Hydroxylaminobenzaldehyd ist nicht bekannt und voraussichtlich nicht existenzfähig. In der Hoffnung, direct zu seinem »inneren« Condensationsproduct,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH \\ N \end{array} \right\rangle O$ , zu gelangen, oxydirten wir *o*-Aminobenzaldehyd mit Sulfomonopersäure, da dieses Reagens bekanntlich die unmittelbare Hydroxylierung von Arylaminen zu Arylhydroxylaminen,

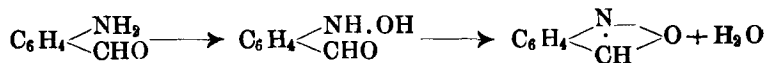


ermöglicht<sup>1)</sup>. Wir erhielten das gesuchte Condensationsproduct thatsächlich auf diesem Wege und stellten fest, dass es mit dem Anthranil identisch ist. Diese Thatsache bildet eine neue und wichtige Stütze für die Anthranilformel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N \\ CH \end{array} \right\rangle O$ .

Dem Einwand, dass das nach unserer Methode erzeugte Anthranil durch *directe* Oxydation des Aminobenzaldehyds nach der Gleichung



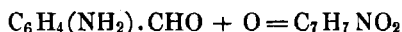
entsteht, kann man mit dem Hinweis begegnen, dass ein derartiger Oxydationsverlauf ohne Analogie dastehen würde, während sich der von uns angenommene



in Bezug auf alle Einzelphasen innerhalb des bisherigen Erfahrungsgebiets bewegt. Die Annahme der primären Bildung von *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd aus *o*-Aminobenzaldehyd und Sulfomonopersäure ist übrigens auch aus anderen, später zu erörternden Gründen kaum zu umgehen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1675 [1899] und 36, 685 [1903].

Unerwarteter Weise entsteht bei dieser Oxydation keine Anthranilsäure<sup>1)</sup> — ein Beweis, wie sehr die Aminogruppe des Aminobenzaldehyds der Aldehydgruppe an Oxydationsfähigkeit überlegen ist. Dagegen wird das Anthranil von einem anderen, mit der Anthranilsäure isomeren Oxydationsproduct begleitet, das einiges Interesse zu verdienen scheint. Es entsteht im Sinne der Gleichung



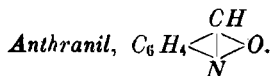
offenbar durch Umlagerung primär erzeugten *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds. Ueber die Natur dieses vorläufig als »Iso-*o*-hydroxylaminobenzaldehyd« zu bezeichnenden Körpers können wir uns zunächst noch nicht äussern, da uns die gemeinsame Untersuchung desselben aus äusseren Gründen nicht möglich war.

### Experimenteller Theil.

82 g<sup>2)</sup> frisch bereiteter Orthoaminobenzaldehyd wurden in 16400 g Wasser gelöst und bei 0° mit 2050 ccm einer neutralen, 16.3 g activen Sauerstoff (1.5 Atome) enthaltenden Sulfomonopersäurelösung versetzt. Schon nach etwa fünf Minuten nimmt die Flüssigkeit unter Abscheidung brauner Flocken eine rothbraune, bald an Intensität zunehmende Farbe an. Nach zweistündigem Stehen im Eisschrank wurde das Ausgeschiedene auf einem Filter gesammelt und mit wenig Wasser nachgewaschen; von diesem Product P (18.5 g) wird später die Rede sein.

Das Filtrat gab bei viermaliger, fractionirter Ausätherung ab: an Extract (1 und 2) 34.5 g (A), an Extract (3 bis 6) 10 g (B), an Extract (7—18) 14 g (C) und schliesslich im Hagemann'schen Apparat noch 6 g (D), insgesamt also 64.5 g.

A, ein dunkelbraunes, von wenig Krystallen durchsetztes Oel von starkem Anthranilgeruch, wurde stark gekühlt, dann auf der Pumpe scharf abgesaugt und der Rückstand mit wenig Aether gewaschen; das Hinterbleibende (A<sub>1</sub>) bildet schwach bräunlich gefärbte Krystalle vom Schmp. 126° (3.4 g).



Das Filtrat F, mit dem später erwähnten f vereinigt, hinterlässt nach Entfernung des Aethers eine zähe, rothbraune Flüssigkeit, welche an strömenden Wasserdampf grosse Mengen eines schwach gelblichen

<sup>1)</sup> Dieselbe konnte wenigstens nicht sicher nachgewiesen werden.

<sup>2)</sup> In Portionen von je 15—20 g. Die jedesmalige Oxydationslösung wurde nach den Textangaben ausgeäthert und alle correspondirenden Extracte (aus 82 g Aldehyd) gemeinsam verarbeitet.

Oeles von reinem und intensivem Anthranilgeruch abgibt. Sobald das Destillat mit Quecksilberchlorid auch beim Stehen keine Fällung mehr giebt, wird die Destillation unterbrochen (Rückstand v) und das Condensat erschöpfend ausgeäthert. Der Rückstand des Aetherextracts geht unter einem Druck von 13 mm vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 99—99.5° über. Das Destillat — im Gewicht von 23 g — ist analysenreines Anthranil, vollständig frei von Orthonitrobenzaldehyd. Alkoholisches Sublimat scheidet sofort das charakteristische Quecksilbersalz in weissen Krystallen ab, welche ohne weitere Reinigung bei 178—178.5° schmelzen und den für die Formel  $C_7H_5NO$ ,  $HgCl_2$  berechneten Stickstoffgehalt aufweisen:

0.2793 g Sbst.: 9.4 ccm N (18.5°, 708 mm).

Ber. N 3.6. Gef. N 3.6.

Der Kolbeninhalt v wurde von einem schwarzen Pech siedend filtrirt und Letzteres mit heissem Wasser ausgewaschen. Das Pech (6 g) ist eine amorphe Säure, rückstandslos mit dunkelbrauner Farbe in Aetzlauge löslich und auf Zusatz von Säuren in amorphen, allen Krystallisationsversuchen trotzensen Flocken wieder ausfallend.

Das wässrige Filtrat setzt beim Erkalten 2 g schwach bräunlich gelber, kugliger Krystallwarzen vom Schmp. 127° ab ( $A_2$ ), deren Mutterlauge ausgeäthert wird; das Extract wird mit demjenigen von C (s. später) vereinigt. Die nach der Aetherextraction verbleibende wässrige Lösung trübt sich auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure und giebt bei nunmehrigem Ausäthern 0.5 g öldrüchsetzter Krystalle ab. Beim Auskochen mit etwas Wasser bleiben dieselben zur Hauptsache zurück und können nun durch folgeweise Krystallisation aus Alkohol und aus viel siedendem Wasser (Thierkohle) gereinigt werden. Man erhält auf diese Weise harte, glänzende, fast farblose Prismen, welche sich bei 217—218°<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt nicht auf Constanz geprüft) unter Aufschäumen zersetzen, in Wasser selbst bei Siedetemperatur schwer löslich sind, mit Eisenchlorid gelbliche, in Aether schwer lösliche Flocken und mit Kupferacetat keine Fällung geben. Zu weiterer Untersuchung fehlte es an Material.

Der 10 g betragende Rückstand des zweiten Extracts B wird auf der Saugpumpe von ganz wenig Oel befreit und dann mit Aether gewaschen. Von dem Filtrat f war bereits die Rede, da es gemeinsam mit F verarbeitet wurde. Der Filtrerrückstand stellt schwach gefärbte, bei 126° schmelzende Krystalle dar (5.6 g =  $B_1$ ).

Extract C hinterlässt 14 g grauer, harter, gänzlich ölfreier Krystalle, bis auf unbedeutende Mengen schwarzen Harzes vollständig in

<sup>1)</sup> Diese und alle übrigen Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

verhältnissmässig wenig kochendem Wasser löslich. Aus der mit Thierkohle nahezu entfärbten Flüssigkeit krystallisiren beim Erkalten 10 g zu kugeligen Warzen vereinte Nadelchen vom Schmp. 127° (C<sub>1</sub>), deren Filtrat bei erschöpfendem Ausäthern weitere 3.5 g silberglänzende, graue Krystalle liefert. Durch Umlösen aus siedendem Wasser (Thierkohle) lassen sich daraus 2.1 g fast weisse Nadeln vom Schmp. 128° (C<sub>2</sub>) erhalten.

Der Rückstand von D stellt ein dunkles, stechend riechendes Harz dar, das von einem hellen, schimmelpilzartig aussehenden Krystallüberzug bedeckt ist. Es löst sich bei zweimaliger Extraction mit kochendem Wasser bis auf 3 g schwarzes, ganz in Alkalien lösliches, mit dem früher erwähnten wohl identisches Pech auf und krystallisirt nach der Behandlung mit Thierkohle in kugeligen Aggregaten (2 g), welche direct bei 105—110°, nach abermaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser bei 128° schmelzen (D<sub>1</sub> = 1 g). Aus den wässrigen Mutterlaugen lassen sich durch Ausäthern etc. weitere 0.2 g vom Schmp. 127° gewinnen (D<sub>2</sub>).

Die Krystallfractionen A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, D<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> — sämmtlich innerhalb 126—128° schmelzend — betragen 24.3 g und stellen fast reinen »Isohydroxylaminobenzaldehyd« dar. Zum Zweck der Analyse wurde derselbe nochmals aus siedendem Wasser unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisirt<sup>1)</sup>, wobei sich sein Gewicht auf etwa 18 g reducirte. Bei dieser Reinigung schien sich ein geringer Theil zu zersetzen, denn die bei 127° schmelzenden, aus klarer wässriger Lösung erhaltenen Nadeln hinterliessen bei der Behandlung mit siedendem Wasser etwas dunkles, in Alkalien lösliches Harz, welches durch Filtration entfernt werden musste.

»Iso-Orthohydroxylaminobenzaldehyd«, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>,

stellt in ganz reinem Zustand atlasglänzende, flache, weisse Nadeln vom Schmp. 129—129.5° (Bad 120°) dar, welche sich sehr leicht in Alkohol, Essigester, Chloroform, Aceton und kochendem Wasser, mässig leicht in kaltem Wasser und schwer in Ligroïn selbst bei Siedetemperatur lösen; Benzol nimmt die Krystalle in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer auf, siedender Aether löst sie leicht,

<sup>1)</sup> In einem Fall — im anderen nicht — fand sich in der allerletzten wässrigen, beim Umkrystallisiren des »Iso-Hydroxylaminobenzaldehyds« erhaltenen Mutterlange eine in Mineralsäuren lösliche, durch Acetate wieder fällbare und in Form ihres in verdünnter Essigsäure sehr wenig löslichen Kupfersalzes abscheidbare Säure vor. Ob dieselbe, wie es den Anschein hatte, Anthranilsäure war, liess sich bei der winzigen Menge, die nur zu Gebote stand, nicht sicher entscheiden.

kalter mässig leicht. Zum Umkrystallisiren eignet sich kochendes Wasser (man nehme nicht zu grosse Substanzmengen auf ein Mal), kochendes Benzol oder eine Mischung von Chloroform und Petroläther.

0.1214 g Sbst.: 0.2727 g CO<sub>2</sub>, 0.0569 g H<sub>2</sub>O. — 0.1518 g Sbst.: 0.3414 g CO<sub>2</sub>, 0.0718 g H<sub>2</sub>O. — 0.0973 g Sbst.: 9.4 ccm N (17.5°, 714 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 61.31, H 5.11, N 10.22.  
Gef. » 61.26, 61.34, » 5.20, 5.25, » 10.47.

Ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung. Aceton. K=18.3.

Subst.	Lösungs- mittel	Er- höhung	M.
0.3290 g	12.40 g	0.320°	151.7
0.3014 »	11.00 »	0.345°	146.6
0.3773 »	11.90 »	0.395°	148.4
0.3225 »	14.67 »	0.250°	160.0
0.2763 »	15.35 »	0.205°	144.8

Ber. M 137. Gef. M 150.3.

Die (nicht zu verdünnte) wässrige Lösung des »Isohydroxylaminobenzaldehyds« nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid eine violettblaue, bald in Violetroth umschlagende Farbe an; beim Kochen wird die Flüssigkeit zunächst dunkelroth, um sich alsbald unter Abscheidung schwärzlicher Flocken aufzuhellen. In der alkoholischen Lösung ruft Ferrichlorid eine dunkelgrüne Färbung hervor, die beim Verdünnen mit wenig Wasser in Grünblau, mit mehr Wasser in Violet und schliesslich in violettstichiges Braunroth umschlägt.

Natriumnitrit erzeugt in der angesäuerten, nicht zu verdünnten, wässrigen Lösung eine orangebraune, rasch unter Bildung alkalilöslicher Flocken verblässende Färbung.

Kupferacetat fällt erst beim Kochen einen grünlich hellgrauen Niederschlag.

Der »Isohydroxylaminobenzaldehyd« zeigt weder den Charakter eines Aldehyds noch den eines substituirten Hydroxylamins.

Er reagirt neutral gegen Lakmus, geht aber gleichwohl — in wenig Wasser suspendirt — auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge (oder Soda- oder Ammoniak-Solution) sofort in Lösung, um beim Hinzufügen von Essig- oder Mineral-Säure schön krystallinisch wieder auszufallen. Basische Eigenschaften besitzt er nicht.

Zum Schluss noch Einiges über das am Anfang des experimentellen Theils erwähnte »P«. Es wurde pulverisirt und dann der Dampfdestillation unterworfen: zunächst wie es war, dann nach dem Zusatz verdünnter Schwefelsäure und schliesslich bei Gegenwart überschüssiger Lauge. (Kolbenrückstand = K). Die drei Dampfdestillate wurden ausgeäthert (Extracte N, S, A)

N und S enthielten das Nämliche, können daher gemeinsam behandelt werden. Sie hinterliessen ein intensiv nach Anthranil riechendes, im Verlauf mehrerer Tage theilweise krystallinisch erstarrendes Oel. Das Erstarnte wurde auf der Pumpe abgesaugt, mit wenig Aether ausgewaschen (0.52 g) und durch Krystallisation aus wasserhaltigem Pyridin gereinigt; es erwies sich als ein bisher unbekanntes *Condensationsproduct des Orthoaminobenzaldehyds von der noch zu controllirenden Formel*  $C_{21}H_{17}N_3O$ , welches sehr leicht aus dem genannten Aldehyd unter der Einwirkung destillirten Wassers entsteht und bei anderer Gelegenheit beschrieben werden soll; da es mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, so hat es sich aus dem im Destillat enthaltenen Aminobenzaldehyd beim Aufbewahren gebildet. Das an der Pumpe abgesaugte Oel gab an Wasserdampf 1.2 g *Anthranil* ab; das daraus dargestellte Quecksilbersalz schmolz ohne Weiteres bei  $178^{\circ}$ .

Der Rückstand des Extracts A (1.1 g) erstarrte im Verlauf einiger Tage zu einem gelben, schellackartigen, spröden Kuchen. In feinpulverisirtem Zustand mit etwas Aether ausgezogen, hinterliess derselbe 0.6 g grünlich-gelbe Krystalle, identisch mit dem oben erwähnten Condensationsproduct » $C_{21}H_{17}N_3O$ «. Der Aether hatte 0.5 g aufgenommen, von welchen vier Fünftel bei der Dampfdestillation zurückblieben und sich ebenfalls als » $C_{21}H_{17}N_3O$ « erwiesen, während der Rest in's Destillat überging und als Orthoaminobenzaldehyd identificirt wurde; Schmelzpunkt des prachtvoll krystallisirten *p*-Nitrophenylhydrazons<sup>1)</sup>  $221-222^{\circ}$  (corr.) — übereinstimmend mit einem Vergleichspräparat.

Der zuvor erwähnte Kolbeninhalt K wurde filtrirt und das Unlösliche so lange mit verdünnter Natronlauge extrahirt, als dieselbe noch etwas aufnahm (Filtrat Ks). Das Zurückbleibende (10 g) enthielt lediglich amorphe Substanzen indifferenten Natur. Sie wurden erst im Soxhlet mit Aether ausgezogen (Hülsenrückstand H) und das in den Aether Uebergegangene durch Lösen in Chloroform und fractionirtes Wiederausfällen mit Petroläther zu reinigen versucht. Die auf diese Weise erhaltenen eigelben Pulver<sup>2)</sup> zeigten ganz unscharfe Schmelzpunkte und widerstanden allen Krystallisationsversuchen. Noch unerfreulichere Eigenschaften besass der Hülsenrückstand H (4.5 g).

Die als Ks bezeichnete Lauge schied beim Ansäuern sehr voluminöse, dunkelbraune Flocken ab (4.5 g), welche, nachdem alle Krystallisationsversuche fehlgeschlagen waren, durch Lösen in Aetzlauge und Wiederausfällen mit Salzsäure »gereinigt« wurden; nachdem sie sich als aschenfrei erwiesen hatten, kamen sie zur Analyse:

0.1535 g Sbst.: 0.3827 g  $CO_2$ , 0.0559 g  $H_2O$ . — 0.1273 g Sbst.: 12.1 ccm N ( $17^{\circ}$ , 731 mm).

C 67.99, H 4.05, N 10.58.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1334 [1901].

<sup>2)</sup> 0.1605 g Sbst.: 0.4450 g  $CO_2$ , 0.0725 g  $H_2O$ . — 0.1745 g Sbst.: 17.5 ccm N ( $17^{\circ}$ , 721 mm).

C 75.56, H 5.02, N 11.01.

Gesammtergebniss: 82 g Orthoaminobenzaldehyd ergaben bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure:

23.2 g »Orthoisohydroxylaminobenzaldehyd«, Schmp. 126—127°  
(17 g analysenrein, Schmp. 129—129.5°).

etwa 25 g Anthranil,

» 8 » einer amorphen, braunen Säure,

» 10 » gelber, amorpher, indifferenten Pulver.

Harz.

Ungefähr 1.6 g Aminobenzaldehyd hatte sich der Oxydation entzogen; er wurde zum kleinen Theil als solcher, zum grösseren Theil in Form eines hochschmelzenden Condensationsproducts von der Formel  $C_{21}H_{17}N_3O$  (?) zurückgewonnen.

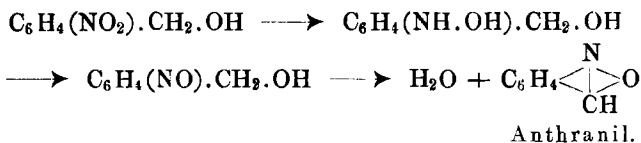
Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

162. Eug. Bamberger: Orthohydroxylamino-, Orthonitroso- und Orthoazoxy-Benzylalkohol.

[V. Mittheilung über Anthranil.]

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

Die im Folgenden mitgetheilte Bildungsweise des Anthranils beruht auf der Anhydrisirung des *o*-Nitrosobenzylalkohols, welchen man nach bekannten Methoden aus *o*-Nitrobenzylalkohol darstellen kann:



*o*-Hydroxylaminobenzylalkohol,  $C_6H_4(NH.OH).CH_2.OH$ .

In die auf 65° erwärmte, in andauernder Bewegung gehaltene Lösung von 5 g *o*-Nitrobenzylalkohol in 10 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser wurden nach Zusatz von 5 ccm doppelnormale Salmiaklösung 8 g Zinkstaub derart portionenweise eingetragen, dass sich die Temperatur bei zeitweiser Kühlung mit einem feinen Wasserstrahl dauernd auf 65—70° erhielt; die dazu erforderliche Zeit betrug etwa 10 Minuten. Das Schütteln wurde noch so lange fortgesetzt (5 Min.), bis die Temperatur deutlich zu sinken begann, und alsdann die circa 62° heisse Flüssigkeit abgesaugt. Aus dem erkaltenden Filtrat krystallisirten weisse Blättchen, welche — mit etwas Wasser gewaschen und