

293. Eug. Bamberger und Franz Elger:  
 Ueber die Reduction des Orthonitroacetophenons — ein Beitrag  
 zur Kenntniss der ersten Indigosynthese.

[VI. Mittheilung über Anthranil.]

(Eingegangen am 11. Mai 1903.)

Rudolf Camps hat kürzlich in einer sehr interessanten Experimentaluntersuchung<sup>1)</sup> gezeigt, dass der Weg vom Orthonitro- zum Orthoamino-Acetophenon über ein — als »küpenartig riechendes« Oel isolirbares — Zwischenproduct von der (vermeintlichen) Formel  $C_{16}H_{16}N_2O_2$  führt. Diese Substanz — schon an und für sich von Interesse — gewinnt erhöhte Bedeutung durch den von Camps erbrachten Nachweis, dass sie auch bei der ältesten künstlichen Darstellung des Indigo-farbstoffes (aus *o*-Nitroacetophenon, Zinkstaub und Natronkalk)<sup>2)</sup> die Rolle einer Zwischenphase spielt. Camps vermochte die bekanntlich zuerst von Engler und Emmerling ausgeführte Indigosynthese in zwei Reactionen zu zerlegen, indem er das *o*-Nitroacetophenon zunächst durch Reduction mit Zinkstaub und Natronkalk in das erwähnte »küpenartig riechende« Oel und dieses nachträglich durch starke Erhitzung in Indigo überführte.

Dass so wichtige Beobachtungen zu keiner vollständigen Aufklärung der Engler-Emmerling'schen Farbstoffsynthese geführt haben, liegt daran, dass Camps die chemische Natur des von ihm entdeckten »Indigoöls« missdeutet hat. Dasselbe ist weder, wie Camps zuerst<sup>3)</sup> vermuthete, ein *o*-Hydroxylaminoacetophenon, noch, wie er später meinte, ein *o,o*-Diacetohydrazobenzol; beide Auffassungsweisen sind mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Oeles unvereinbar. Als wir von denselben bei der Lectüre der Camps'schen Abhandlung Kenntniss erhielten, drängte sich uns sofort die Ueberzeugung auf, dass es sich um ein Homologes des Anthranils handle, welches in ganz analoger Weise aus *o*-Nitroacetophenon entsteht, wie das Anthranil aus *o*-Nitrobenzaldehyd:

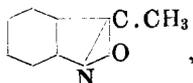


1) Arch. Pharm. 240, 423 [1902].

2) Engler und Emmerling, diese Berichte 3, 885 [1870] und 28, 309 [1895].

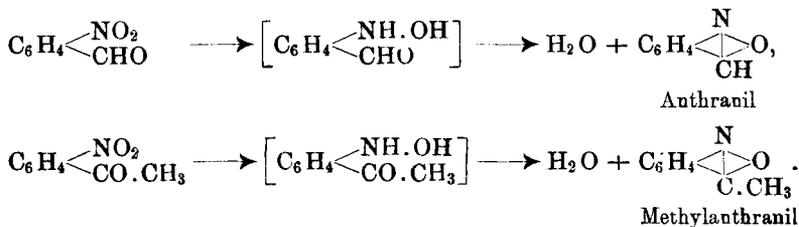
3) Diese Berichte 32, 3232 [1899].

Die von uns im Einverständniss mit Hrn. Engler<sup>1)</sup> und Hrn. Camps ausgeführten und im Folgenden beschriebenen Versuche zeigten, dass unsere Vermuthung zutreffend war. Das »Indigoöl« besitzt nicht die vom Entdecker aus seinen Analysen abgeleitete Formel  $C_{16}H_{16}N_2O_2$ , sondern die Formel  $C_8H_7NO$ , was sich vor allem mittels kryoskopischer und ebullioskopischer Molekulargewichtsbestimmungen feststellen liess. Es besitzt nicht nur einen an Anthranil erinnernden Geruch, ist nicht nur wie dieses leicht mit Dampf flüchtig, in rauchender Salzsäure löslich und durch Wasser wieder fällbar, sondern es bildet auch wie Anthranil mit Quecksilberchlorid ein leicht zerlegbares, schön krystallisirendes Additionsproduct. Alle diese Eigenschaften erinnern in so auffallender Weise an Anthranil, dass man — zumal in Anbetracht der völlig gleichartigen Entstehungsweise beider Stoffe — an ihren Homologiebeziehungen nicht zweifeln und das Reductionsproduct des *o*-Nitroacetophenons unbedenklich für Methylanthranil:



erklären wird. Dass dieses Ergebniss auch für die Frage nach der Constitution des Anthranils von ausschlaggebender Bedeutung ist, ist bereits in einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> erörtert worden.

Die Reduction des Orthonitrobenzaldehyds und diejenige des Orthonitroacetophenons erscheinen als völlig wesensgleiche Vorgänge: in beiden Fällen bilden sich zunächst die entsprechenden Hydroxylaminderivate<sup>3)</sup>, welche spontan in ihre Anhydride, die Anthranile, übergehen; da sie als solche verhältnissmässig grosse Beständigkeit besitzen, können sie auch in saurer Lösung leicht fixirt werden:

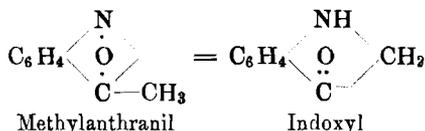


Die Erkenntniss der Natur des Camps'schen Oeles lässt auch seine Beziehungen zum Indigo verständlich erscheinen. Camps hat

<sup>1)</sup> Hr. Engler, in dessen Institut die Camps'sche Arbeit ausgeführt wurde, war so freundlich, uns eine ansehnliche Probe des »Indigoöles« zu überlassen.

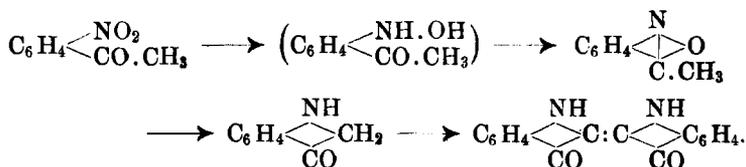
<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 826 [1903]. <sup>3)</sup> *ibid.* S. 825 und die dortigen Citate.

beobachtet, dass sich das Oel bei starker Erhitzung in Indigblau verwandelt. Diese Angabe ist richtig, aber unvollständig; Camps hat übersehen, dass auch Indoxyl entsteht, und dass der Farbstoff erst secundär — durch Oxydation des Letzteren — erzeugt wird. Die Wirkung erhöhter Temperatur auf das (nunmehr als Methylantranil zu bezeichnende) Reductionsproduct des Nitroacetophenons besteht also in einer einfachen, durch die Gleichung:

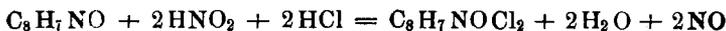


wiederzugebenden Umlagerung.

Die einzelnen Phasen der Engler-Emmerling'schen Indigosynthese liegen nunmehr klar zu Tage; das Orthonitroacetophenon wird zunächst durch Zinkstaub und Natronkalk zum Hydroxylaminoacetophenon bezw. dessen Anhydrid, dem Methylantranil, reducirt; dieses lagert sich unter dem Einfluss erhöhter Temperatur in Indoxyl um, und Letzteres geht durch Ueberhitzung in Indigo über:



Nach den Beobachtungen von Camps verwandelt sich Methylantranil unter der gemeinsamen Einwirkung von Natriumnitrit und concentrirter Salzsäure in Krystalle vom Schmp. 101—102°, welche auf Grund »einer vorläufigen Stickstoffanalyse« mit allem Vorbehalt als Diacetoazoxybenzol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ , oder als Nitrosoacetophenon,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$ , angesprochen wurden. Sie sind indess weder das eine noch das andere, denn sie enthalten (einige 30 pCt.) Chlor und nicht 9.25, sondern etwa 7 pCt. Stickstoff; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NOCl}_2$ . Sie entstehen aus Methylantranil und salpetriger Säure *unter Mitbetheiligung der Salzsäure* im Sinne der Gleichung:

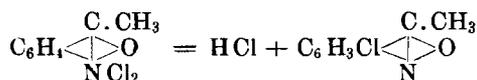


und können daher viel einfacher als nach dem Camps'schen Verfahren durch directe Einwirkung von Chlor auf Methylantranil dar-

gestellt werden. Es handelt sich ohne Zweifel um ein Additionsproduct des Methylantranils von der Formel<sup>1)</sup>:



also um ein Methylantranildichlorid; denn der Körper  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NOCl}_2$  oxydirt Jodkalium bei Gegenwart von Essigsäure zu Jod, und geht ausserordentlich leicht — schon unter der Einwirkung heissen Wassers — in eine dem Methylantranil physikalisch und chemisch sehr nahestehende Substanz von der Formel  $\text{C}_8\text{H}_6\text{ClNO}$  über, die wir als monochlorirtes Methylantranil erkannt haben. Dieser Vorgang entspricht der Gleichung:

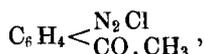


und gehört in das bekannte Kapitel intramolekularer Atomwanderungen; er erinnert insbesondere an die schon vor langer Zeit aufgefundene Isomerisation der *N*-chlorirten Benzimidazole<sup>2)</sup>:

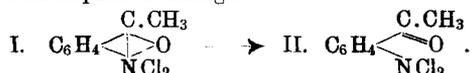


Das aus Methylantranildichlorid und kochendem Wasser herstellbare Monochlormethylantranil tritt auch als Begleiter des Dichlorids bei der Wechselwirkung zwischen Chlor und Methylantranil auf.

Bei der von Camps studirten Reaction zwischen Methylantranil, concentrirter Salzsäure und Natriumnitrit entsteht, ausser dem sich in Krystallen ausscheidenden Methylantranildichlorid, noch eine zweite, von Camps übersehene Substanz, welche in der salzsauren Lösung verbleibt. Sie stellt das Diazoniumchlorid des Orthoaminoacetophenons dar,



<sup>1)</sup> Es wäre möglich, dass sich das Methylantranildichlorid spontan in *N*-Dichlor-*o*-aminoacetophenon umlagert:



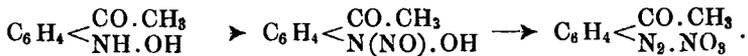
Formel II, mit der alle Thatsachen auch in Uebereinstimmung stehen, scheint uns weniger wahrscheinlich, weil es (wenigstens bisher) nicht gelang, das Chlorid in ein Hydrazon umzuwandeln. Uebrigens unterscheiden sich I und II nur durch die Art der Valenzvertheilung.

<sup>2)</sup> Bamberger und Lorenzen, Ann. d. Chem. 273, 290 [1893].

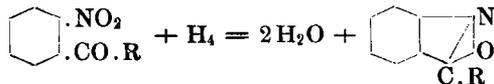
und kann leicht in Form eines Azofarbstoffes oder als Orthooxyacetophenon zur Abscheidung gebracht werden. Wir sehen im Nachweis dieses Diazokörpers eine Bestätigung der Ansicht, dass das Camps'sche Reductionsproduct des Nitroacetophenons Methylantranil ist. Ebenso wie Hydroxylamin<sup>1)</sup> öffnet auch die salpetrige Säure den Antranilring unter Bildung eines Arylhydroxylamins,



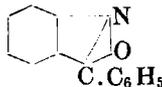
welches sich — in Uebereinstimmung mit früheren Erfahrungen<sup>2)</sup> — unter der fortgesetzten Einwirkung der salpetrigen Säure folgeweis in ein Nitrosamin und ein Diazoniumsalz umwandelt:



Die Entstehung von Antranil aus *o*-Nitrobenzaldehyd und von Methylantranil aus *o*-Nitroacetophenon sind voraussichtlich nur vereinzelte Fälle einer allgemeineren, nach der Gleichung



verlaufenden Reaction. Hr. Sven Lindberg hat bereits festgestellt, dass auch Orthonitrobenzophenon zu einem »Antranil« reducirt<sup>3)</sup> ist. Das von ihm erhaltene Phenylantranil



bildet prachtvoll ausgebildete, glasglänzende, ganz schwach gelbliche Krystalle vom Schmp. 52—53°, welche das typische Verhalten des Antranils und Methylantranils (Dampflichkeit, Additionsvermögen gegenüber Sublimat) zeigen.

### Experimenteller Theil.

Reduction des *o*-Nitroacetophenons mit Zink und Salmiak.

Wir benutzten ein nach der sehr empfehlenswerthen Vorschrift<sup>4)</sup> von Camps durch Nitrirung von Acetophenon dargestelltes Präparat,

<sup>1)</sup> Bamberger und Demuth, diese Berichte 34, 4015 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 574 [1898].

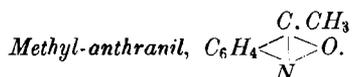
<sup>3)</sup> Auch Versuche über die Reduction von *o*-Nitrobenzamid sind beabsichtigt.

<sup>4)</sup> Arch. d. Pharm. 240, 5 etc. [1902].

da die demselben beigementen, geringen Mengen *m*-Nitroacetophenon für unsere Zwecke unschädlich sind. Als Reductionsmittel wählten wir anfänglich das schon von Camps<sup>1)</sup> angewendete Gemisch von Zink und Salmiak; die Art der Verarbeitung, von der Camps'schen etwas abweichend, war folgende:

10 g rohes, mit etwa 10 pCt. des Metaisomeren verunreinigtes<sup>2)</sup> *o*-Nitroacetophenon wurden in 30 ccm Wasser und 10 ccm doppeltnormaler Salmiaklösung suspendirt und derartig innerhalb einer Viertelstunde portionenweise mit 16 g Zinkstaub versetzt, dass die anfänglich auf 48—50° ansteigende Temperatur ohne äussere Wärmezufuhr dauernd auf dieser Höhe blieb. Nachdem alles Metall eingetragen war, wurde noch weitere 10 Minuten geschüttelt, der Zinkschlamm abgesaugt und sowohl Rückstand wie Filtrat erschöpfend mit Aether ausgezogen. Der Letztere hinterliess 8.4 g rothgelbes, Fehling's Lösung schwach reducirendes und daher wohl etwas *m*-Hydroxylaminoacetophenon enthaltendes Oel; auf Zusatz von Aetzlauge nimmt es eine orange, nach einiger Zeit verblassende Färbung an und wird bald trübe.

Bei der Wasserdampfdestillation gingen von diesem Oel 6.9 g über (Rückstand R), welche mit Aether gesammelt und nach Zusatz normaler Salzsäure abermaliger Dampfdestillation unterworfen wurden. Das nunmehrige Destillat enthielt 6.1 g rothgelbes Oel, während 0.6 g basischer Körper — Ortho- (und auch etwas Meta-)<sup>3)</sup> Aminoacetophenon — zurückblieben; sie wurden dem mit Natron alkalisirten Kolbeninhalt mittels Wasserdampf entzogen.



Als jene 6.1 g Oel in wenig Alkohol gelöst und unter Umrühren in die stark concentrirte, alkoholische Lösung von 18 g Sublimat eingetragen wurden, schieden sich weisse, das Gefäss breitartig erfüllende Krystalle ab, welche abgesaugt, mit wenig Alkohol nachgewaschen und auf Thon getrocknet, 19.2 g wogen und bei 167° schmolzen<sup>4)</sup>. Sie stellen fast reines Methylanthranil-Quecksilberchlorid dar und liefern, unter Zusatz von Chlorkalium der Dampfdestillation unterworfen, 4.75 g Methylanthranil. Das alkoholische Filtrat des Quecksilbersalzes wurde zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Dampf destillirt und das dem Condensat durch Ausäthern entzogene Oel (0.69 g) abermals mit Sublimat (2.3 g) gefällt. So schieden sich weitere 1.1 g Methylanthranil-Quecksilberchlorid ab, während in der Mutterlauge ein mit Dampf flüchtiges Oel (0.38 g) verblieb; da es beim Erwärmen mit Zinkstaub und

<sup>1)</sup> *ibid.* S. 430.    <sup>2)</sup> *ibid.* S. 12.    <sup>3)</sup> *ibid.* S. 431.

<sup>4)</sup> Alle Schmelz- und Siede-Punktsangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

Salmiaklösung den charakteristischen Geruch des Methylantranils entwickelte, dürfte es zur Hauptsache aus unverändertem *o*-Nitroacetophenon bestanden haben.

Das Methylantranil ist unter dem Namen *o, o*-Diacetohydrazobenzol bereits von Camps beschrieben. Wir haben seinen correcten Angaben Folgendes hinzuzufügen:

Reines Methylantranil, aus der (von Camps nicht erwähnten) Quecksilberverbindung dargestellt und im Vacuum destillirt, ist ein völlig farbloses, wasserhelles Oel, dessen Geruch an denjenigen des Antranils erinnert. Es siedet unter einem Druck von 10 mm bei 110.5—111° (Camps 121—122° bei 17 mm). In einem Gemisch von Eis und Kochsalz erstarrt es zu glasglänzenden, weissen, sich bei Zimmertemperatur wieder verflüssigenden Nadeln.

0.1071 g Sbst.: 0.2818 g CO<sub>2</sub>, 0.0525 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO. Ber. C 72.18, H 5.26.

Gef. » 71.78, » 5.44.

Bedenkt man, dass das Oel nach Camps »wegen des entstehenden Indigos ungemein schwer verbrennlich ist«, so stimmen sowohl unsere wie die von Camps selbst erhaltenen Analysenzahlen:

C 71.76, 71.83, 71.91,

H 5.54, 5.61, 5.65,

N 10.21, 10.32, 10.25, 10.40, 10.41,

besser zur Formel C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO, als zu der von Camps aufgestellten C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, denn diese verlangt folgende procentuale Werthe:

C 71.64, H 5.97, N 10.44.

Entscheidend für die Formelfrage waren Molekulargewichtsbestimmungen.

I. Ebullioskopisch in Aceton. (K=16.7.)

0.3321 g Sbst.: 18.1 g Aceton, 0.237°.

II. Kryoskopisch in Benzol. (K=50.)

0.1179 g Sbst.: 16.56 g Benzol, 0.288°. — 0.2180 g Sbst.: 16.56 g Benzol, 0.518°. — 0.3466 g Sbst.: 16.56 g Benzol, 0.815°.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO. Ber. 133. Gef. 129, 124, 127, 128.

Methylantranil vereinigt sich mit Quecksilberchlorid zu einem leicht (z. B. schon durch kochendes Wasser) in die Bestandtheile zerlegbaren Additionsproduct, das zur Reinigung und zum Nachweis des Methylantranils geeignet ist. Es bildet weisse, seideglänzende Nadeln und schmilzt<sup>1)</sup>, in ein auf 160° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 169.5°, einige Grade vorher sich schwärend; der Schmelzpunkt variirt übrigens stark mit der Art des Erhitzens. Löslichkeit:

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt erniedrigt sich allmählich beim Aufbewahren, da die Verbindung dissociirt.

Wasser: kochend mässig leicht (unter partieller Zersetzung), kalt sehr schwer. — Alkohol: kochend sehr leicht, kalt mässig leicht. — Benzol: kochend sehr leicht, kalt schwer.

0.3421 g Sbst.: 0.2201 g CO<sub>2</sub>, 0.0446 g H<sub>2</sub>O, 0.1907 g Ag. — 0.3500 g Sbst.: 0.2243 g CO<sub>2</sub>, 0.0444 g H<sub>2</sub>O. — 0.3323 g Sbst.: 0.0404 g H<sub>2</sub>O, 0.1854 g Ag. — 0.1570 g Sbst.: 0.1008 g HgS. — 0.2200 g Sbst.: 4.6 ccm N (15°, 727 mm). — 0.2466 g Sbst.: 4.9 ccm N (16°, 725 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO + 1.5 HgCl<sub>2</sub>.

Ber. C 17.79, H 1.3, N 2.6, Hg 55.63.  
Gef. » 17.55, 17.48, » 1.45, 1.35, 1.41, » 2.2, 2.32, » 55.74, 55.81, 55.35.

Wir haben das Salz so häufig analysirt, weil wir erwartet hatten, dass sein Formeltypus demjenigen des Anthranilsulimats, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO, HgCl<sub>2</sub>, entsprechen würde.

*m*-Azoxy-acetophenon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO.CH<sub>3</sub>).N<sub>2</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO.CH<sub>3</sub>).

Das Dampfunflüchtige R (1.2 g) verwandelte sich beim Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin (Thierkohle) in schwach graugelbe Krystallwäzchen, welche, nochmals aus siedendem Alkohol umgelöst, unscharf, aber constant bei 125—131° schmolzen. Sie sind in kochendem Alkohol leicht, in kaltem sehr schwer, in heissem Benzol sehr leicht, in kaltem leicht, in siedendem Ligroin leicht, in kaltem schwer löslich. Die Analyse:

0.1485 g Sbst.: 0.3690 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O. — 0.0976 g Sbst.: 9.3 ccm N (17°, 706 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.08, H 4.97, N 9.93.  
Gef. » 67.77, » 4.97, » 10.24,

zeigt unzweifelhaft, dass Azoxyacetophenon vorliegt. Es handelt sich ohne Zweifel um die (dem *m*-Nitroacetophenon des Ausgangsmaterials entstammende) Metaverbindung, deren Schmelzpunkt durch geringe Beimengungen des isomeren *o*-Azoxyacetophenons in seiner Schärfe beeinträchtigt sein dürfte.

Reines *m*-Azoxyacetophenon lässt sich leicht durch Reduction des *m*-Nitroacetophenons zu Hydroxylaminoacetophenon und nachfolgende Oxydation des Letzteren mit Luftsauerstoff darstellen:

2 g *m*-Nitroacetophenon (Schmp. 81°), 6 ccm Wasser, 4 ccm Alkohol und 2 ccm doppelnormale Salmiaklösung werden auf 65° erwärmt und in derartigem Tempo portionsweise unter kräftigem Schütteln mit 3.2 g Zinkstaub versetzt, dass die anfänglich von selbst auf 66—68° steigende Temperatur ohne äussere Wärmezufuhr auf dieser Höhe bleibt. Nachdem aller Zinkstaub innerhalb 4 Minuten eingetragen war, wurde noch eine Minute weiter geschüttelt und die heisse Lösung abgesaugt. Dann wurde sowohl das erkaltete und mit Wasser verdünnte Filtrat wie der Zinkschlamm mit Aether ausgezogen und

das getrocknete Extract vom Lösungsmittel befreit. Der aus einem von Krystallen durchsetzten Oel bestehende Rückstand (1.6 g) gab an kochendes Wasser *m*-Hydroxylaminoacetophenon ab, während 0.4 g ziemlich reines, bei 128° schmelzendes *m*-Azoxyacetophenon auf dem Filter verblieben.

Die Hydroxylaminoacetophenonlösung, sämtliche typischen Reactionen der Arylhydroxylamine zeigend<sup>1)</sup>, wurde solange mit einem Luftstrom oxydirt, bis sie Fehling's Lösung nicht mehr reducirt, wozu etwa 24 Stunden erforderlich waren. Die alsdann im Gewicht von 1 g abgeschiedenen, bei 130° schmelzenden Krystalle von *m*-Azoxyacetophenon werden erst aus siedendem Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisirt. Letzteres Mittel setzt beim Erkalten schwach glänzende, äusserst schwach gelbliche, fast farblose, gefiederte Nadeln, Alkohol dagegen kleine Krystallwärzchen ab. In der alkoholischen Mutterlauge liess sich etwas Aminoacetophenon nachweisen.

*m*-Azoxyacetophenon schmilzt bei 137.5° (Bad 127°) und löst sich kaum in Wasser, leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem, recht schwer in kaltem Ligroin.

0.1539 g Sbst.: 0.3824 g CO<sub>2</sub>, 0.0695 g H<sub>2</sub>O. — 0.1055 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 723 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.08, H 4.97, N 9.93.  
Gef. » 67.70, » 5.02, » 10.17.

### Reduction des *o*-Nitroacetophenons mit Zinn und Eisessig.

Diese der Friedländer'schen Anthranildarstellung nachgebildete Methode ist zur Bereitung von Methylantranil sehr zu empfehlen:

In die schwach erwärmte, mit einem Rückflusskühler versehene Lösung von 5 g rohem (nach Camps<sup>2)</sup> etwa 10 pCt. Metaverbindung enthaltendem) Ortho-nitroacetophenon in 15 g Eisessig werden im Verlauf von 8—10 Minuten portionsweise 5 g Staniol eingetragen — neues erst dann, wenn das alte gelöst ist; man regulirt den Zusatz so, dass die sich bald von selbst weiter erwärmende Lösung auch ohne äussere Wärmezufuhr nach einiger Zeit in's Sieden geräth. Nachdem auf diese Weise 20 Portionen, also 100 g Nitroacetophenon reducirt waren, wurden die Flüssigkeiten vereinigt und die Säure zunächst mit Aetzlauge, zum Schluss mit Soda neutralisirt. Bei nun folgender Dampfdestillation gingen unter Hinterlassung eines später zu besprechenden Rückstandes R 66.2 g rothbraunes Oel über, welches — zunächst in ätherischer Lösung getrocknet und dann der

<sup>1)</sup> Beim Erhitzen mit Eisenchlorid geht *m*-Nitrosoacetophenon als grünes, rasch zu farblosen Krystallen erstarrendes Oel über.

<sup>2)</sup> Arch. Pharm. 240, 12 [1902].

Vacuumdestillation bei 16 mm Druck unterworfen — direct 48.5 g analysenreines, im Eis-Kochsalz-Gemisch völlig erstarrendes *Methylantranil* lieferte. Der ganz geringe Vorlauf und der beträchtliche Nachlauf wurden vereinigt und zunächst unter Zusatz normaler Salzsäure (Destillat D<sub>a</sub>), dann nach dem Alkalisiren (Destillat D<sub>a</sub>) der Wasserdampfdestillation unterworfen; die zweite Destillation wurde fortgesetzt, solange das Condensat noch milchig getrübt war. Rückstand R<sub>1</sub>.

Das aus D<sub>a</sub> mittels Aether gesammelte Oel (8.5 g) liess sich in oben angegebener Weise durch wiederholte Behandlung mit alkoholischem Sublimat in 5.1 g reines Methylantranil und 3.1 g unverändertes *o*-Nitroacetophenon zerlegen.

D<sub>a</sub> gab an Aether 4.8 g eines rückstandslos in verdünnter Salzsäure löslichen Oeles ab, welches in Form der schön krystallisirten Acetylverbindung<sup>1)</sup> (Schmp. 75.5<sup>o</sup>) als *o*-Aminoacetophenon identificirt wurde.

Aus dem Kolbenrückstand R<sub>1</sub> liessen sich 2.4 g eines dickflüssigen Oeles ausäthern; es konnte durch rechtzeitig unterbrochene Wasserdampfdestillation<sup>2)</sup> in 1.4 g leichtflüchtiges *o*-Aminoacetophenon und etwa 0.8 g schwerer flüchtiges *m*-Aminoacetophenon zerlegt werden. Letzteres — zunächst braune, etwas schmierige Krystalle bildend — nahm beim Umkrystallisiren aus kochendem Ligroin die Form glänzender, schwach gelber, flacher Nadeln oder Blättchen vom constanten Schmp. 94—94.5<sup>o</sup><sup>3)</sup> an.

R wurde abgesaugt und sowohl das Filtrat wie der rückständige Zinnschlamm erschöpfend (zuletzt mit dem Soxhlet'schen Apparat) ausgeäthert. Der Rückstand des Extracts, 10.5 g klebrige, braune Krystalle, löste sich bis auf 0.2 g eines dunkelbraunen Pulvers in verdünnter Salzsäure. Bei fractionirter Ausfällung mit Natronlauge erschienen zuerst braune, zäh-ölige Parthien, später hellgelbes, krystallinisches, fast reines *m*-Aminoacetophenon; aus Ersterem liess sich durch wiederholte Behandlung mit Säure und successiven Zusatz von Natron noch mehr der krystallisirten Base — im Ganzen 5.35 g — abscheiden, welchen weitere, aus den alkalischen Filtraten durch Ausäthern erhältliche 0.9 g hinzugefügt werden konnten.

Aus 97 g rohem *o*-Nitroacetophenon wurden mithin an reinen Substanzen isolirt:

<sup>1)</sup> Gevekoht (Ann. d. Chem. 221, 326 [1883]) giebt 76—77<sup>o</sup> an; Baeyer und Blöm (diese Berichte 15, 2155 [1882]) 76<sup>o</sup>.

<sup>2)</sup> vgl. Camps, Arch. Pharm. 240, 16 [1902].

<sup>3)</sup> Engler (diese Berichte 11, 932 [1878]) giebt 92—93<sup>o</sup>, Camps (Arch. Pharm. 240, 14 [1902]) 96.5<sup>o</sup> an.

53.6 g Methylanthranil, 6.2 g *o*-Aminoacetophenon, 6.5 g *m*-Aminoacetophenon.

### Einwirkung von Nitrit und Salzsäure auf Methylanthranil.

Entsprechend den Angaben von Camps wurde die in einer Kältemischung befindliche Lösung von 2.6 g Methylanthranil in 30 ccm concentrirter Salzsäure im Verlauf einer Viertelstunde unter fortwährendem Umrühren mit 1.4 g fein gepulvertem Natriumnitrit versetzt und dann mit 50 ccm Eiswasser gefällt. Vom Filtrat F wird später die Rede sein.

Die fast farblose, krystallinische, von Camps als vermuthlicher Azoxy- oder Nitroso-Körper beschriebene Ausscheidung (1.5 g) sintert gegen 85°, schmilzt bei 92—95° und stellt ziemlich reines



dar. Aus erkaltendem Petroläther krystallisirt es in stark lichtbrechenden, intensiv glanzenden, kreuzweise durcheinander gewachsenen Prismen, welche bei 101—101.5° (Bad 90°) schmelzen und schon etwa 1<sup>u</sup> vorher zu erweichen beginnen. Die Krystalle besitzen einen ganz schwachen, an Campher erinnernden Geruch. Löslichkeit:

Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aether: schon kalt leicht. — Eisessig: kalt mässig leicht, warm sehr leicht. — Petroläther: kochend ziemlich leicht, kalt schwer. — Wasser: kaum.

0.1147 g Sbst.: 0.1994 g CO<sub>2</sub>, 0.0361 g H<sub>2</sub>O. — 0.1063 g Sbst.: 7 ccm N (17°, 719 mm). — 0.1857 g Sbst.: 0.2599 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NOCl<sub>2</sub>. Ber. C 47.06, H 3.43, N 6.86, Cl 34.80.

Gef. » 47.41, » 3.49, » 7.21, » 34.63.

Das Dichlorid oxydirt eine mit Eisessig versetzte Jodkaliumstärkelösung nach einigem Stehen (in der Wärme sofort) zu Jod.

### Diazoniumsalz des *o*-Aminoacetophenons, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO.CH<sub>3</sub>).N<sub>2</sub>.Cl.

Im Filtrat F befindet sich, wie sein Verhalten gegen Phenolate etc. beweist, eine Diazoverbindung. Um die Natur derselben festzustellen, wurde die Lösung in zwei Hälften A und B getheilt.

A wurde zu alkalischem  $\beta$ -Naphthol gegeben. Der sofort ausfallende Azofarbstoff (1.1 g) krystallisirt aus erkaltendem Eisessig in seidenglänzenden, ponceaurothen Nadeln, bei sehr langsamer Ausscheidung in dunkelrothen, intensiv stahlglänzenden Prismen mit grünem Cantharidenglanz; er schmilzt bei 198.5—199° (Bad 180°) und löst sich in kochendem Eisessig leicht, in kaltem schwer, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer.

0.1538 g Sbst.: 0.4163 g CO<sub>2</sub>, 0.0684 g H<sub>2</sub>O. — 0.1044 g Sbst.: 9.3 ccm N (16°, 735 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.49, H 4.83, N 9.66.

Gef. » 73.82, » 4.94, » 10.02.

Der aus dem Diazoniumsalz von reinem Orthoaminoacetophenon hergestellte Naphtolfarbstoff erwies sich bei directem Vergleich mit dem aus Methylantranil erhaltenen durchweg identisch.

B wurde bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung unter Rückflusskühlung erhitzt, das reichlich ausgeschiedene Oel mit Aether gesammelt (0.55 g) und sowohl durch die charakteristische Eisenreaction<sup>1)</sup> wie in Form des reinen, bei 107—107.5<sup>o</sup> schmelzenden Phenylhydrazons<sup>1)</sup> als *Orthooryacetophenon* identificirt.

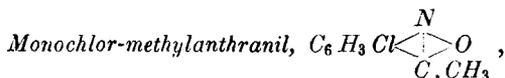
Einwirkung von Wasser auf Methylantranildichlorid.

Camps bemerkt über diese Reaction Folgendes:

»Erhitzt man die Verbindung vom Schmp. 101—102<sup>o</sup> mit Wasser, so schmilzt sie darin, und alsbald beginnt sich sehr fein vertheilter Indigo in der Flüssigkeit niederzuschlagen. Mit den Wasserdämpfen entweicht ein eigenthümlicher Geruch, und beim Erkalten krystallisiren feine haarförmige Nadeln, die noch nicht untersucht sind.«

Wir suspendirten 3.45 g Methylantranildichlorid in 100 ccm Wasser und wärmten Letzteres allmählich an. Die Flüssigkeit wird erst violett-blau, dann tiefblau und nimmt zugleich einen rothen Schimmer an, gerade als ob sich fein vertheilter Indigo darin befände; der sichere Nachweis des Letzteren ist uns indess nicht möglich gewesen. Erhitzt man nämlich weiter, so verändert sich die Farbe der Lösung zusehends, sie wird allmählich violettgrau und schliesslich gelb, während die ursprünglich weissen Krystalle zu schmutzig grünen Tröpfchen zusammenschmelzen und im Kolbenhals ein Netzwerk feiner weisser Nadeln sichtbar wird. Nachdem die Flüssigkeit in's Sieden gerathen und im ganzen 20 Minuten lang erhitzt war, wurde sie solange der Dampfdestillation unterworfen, bis sich das Condensat als reines Wasser erwies<sup>2)</sup>. Rückstand R.

Im Destillat waren 1.73 g weisser, nach Ausweis ihres Schmelzpunktes ganz reiner Krystalle suspendirt; sie stellen



dar.

Dasselbe krystallisirt aus erkaltendem Petroläther in weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 97.5—98<sup>o</sup> — einen Grad vorher

<sup>1)</sup> Tahara, diese Berichte 25, 1309 [1892].

<sup>2)</sup> Der Kolbenrückstand R wurde abfiltrirt und für sich nochmals erschöpfend mit Dampf behandelt.

erweichend — schmelzen, leicht mit Dampf flüchtig sind und Letzterem einen dem Methylantranil ähnlichen Geruch ertheilen. Sie lösen sich in den üblichen organischen Mitteln, ausser Petroläther, schon in der Kälte leicht, schwierig in kaltem, erheblich leichter in kochendem Wasser auf. Concentrirte Salzsäure löst sie und scheidet sie beim Verdünnen mit Wasser wieder ab.

0.2090 g Sbst.: 0.1801 g AgCl. — 0.1005 g Sbst.: 7.7 ccm N (15.5°, 724 mm).  
 $C_8H_6ClNO$ . Ber. Cl 21.19, N 8.35.  
 Gef. » 21.29, » 8.51.

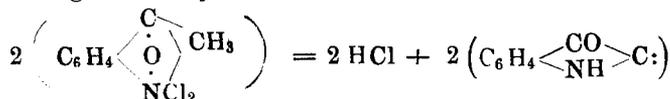
Im Glühröhrchen stark erhitzt, entwickeln sie — gerade wie Methylantranil und anscheinend noch leichter als dieses — purpurrothe Dämpfe und setzen ein blaues, offenbar aus Dichlorindigo bestehendes Sublimat ab. Chlorindoxyl scheint hierbei nicht zu entstehen, wenigstens konnten wir es durch Extraction mit verdünnter Salzsäure und nachfolgendes Alkalisiren nicht nachweisen; vermuthlich wandelt es sich zu rasch in Dichlorindigo um. Auf Zusatz von Lauge zum salzsauren Extract fielen gelbliche, krystallinische Flocken einer diazotirbaren (vielleicht Monochlor-*o*-aminoacetophenon darstellenden, nicht untersuchten) Base aus.

Monochlor-methylantranil-Quecksilberchlorid,  $C_8H_6ClNO + 1.5 HgCl_2$ , scheidet sich in reichlicher Menge beim Vermischen concentrirt-alkoholischer Lösungen der Componenten in feinen, seidenglänzenden, weissen Nadeln ab; sie schmelzen<sup>1)</sup> bei 183.5° (Bad 173°) und sind in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer, in siedendem Ligroin mässig, in kaltem sehr schwer löslich.

0.1992 g Sbst.: 0.1203 g HgS. — 0.233 g Sbst.: 5 ccm N (13°, 717 mm).  
 $C_8H_6ClNO + 1.5 HgCl_2$ . Ber. Hg 52.30, N 2.44.  
 Gef. » 51.95, » 2.37.

Das wässrige Filtrat jener 1.73 g Chlormethylantranil giebt an Aether 0.2 g halböliger, dunkler Krystalle ab, aus welchen durch Dampfdestillation noch geringe Mengen gechlortes Methylantranil zu gewinnen sind.

Der früher erwähnte Rückstand R stellt eine hellgelbe Flüssigkeit mit einem darin suspendirten grünschwarzen Pulver (0.95 g) dar. Camps scheint das Letztere für Indigo angesprochen zu haben, dessen Entstehung aus Methylantranildichlorid im Sinne der Gleichung



von vornherein nicht unwahrscheinlich war. Jenes Pulver ist aber sicherlich kein Indigo, denn es löst sich bis auf einen ganz geringen Rück-

<sup>1)</sup> Bei längerem Sieden erniedrigt sich der Schmelzpunkt.

stand mit schmutzig rotbrauner Farbe in schwach erwärmter, verdünnter Aetzlauge auf und fällt beim Ansäuern in bräunlich grünen, anscheinend amorphen, voluminösen Flocken wieder aus.

Das Pulver wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgekocht und das Filtrat eingedampft; als Rückstand hinterblieben 0.17 g einer braunen, amorphen, in Alkalien löslichen Masse.

#### Einwirkung von Chlor auf Methylantranil.

In die eisgekühlte Lösung von 3 g Methylantranil in 30 ccm concentrirter Salzsäure wurde so lange (etwa 12 Minuten) ein rascher Strom trocknen Chlors eingeleitet, bis die Gewichtszunahme der Addition einer Molekel des Gases entsprach, also 1.6 g betrug. Nachdem die Lösung noch 5 Minuten bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde sie von dem durch das Chlorgas ausgeschiedenen weissen Nadeln (3.1 g, Schmp. 92—93°, gegen 85° Sintern) über Glaswolle abgesaugt.

Die Nadeln bestanden zur Hauptsache aus dem vorher beschriebenen *Methylantranildichlorid*, von welchem sich durch Krystallisation aus siedendem Petroläther im Ganzen 1.7 g im Zustand der Analysenreinheit abscheiden liessen. Die letzten petrolätherischen Mutterlaugen lieferten 1.4 g etwas öligere Krystalle; sie wurden durch Behandlung mit kochendem Wasser auf Monochlormethylantranil (s. oben) verarbeitet.

Das Filtrat jener 3.1 g schied auf Zusatz von 100 ccm Eiswasser schwach graue, etwas klebrige Flocken ab, auf Thon getrocknet 0.3 g wiegend. Sie liessen sich unschwer durch Krystallisation aus kochendem Petroläther reinigen und erwiesen sich als das zuvor beschriebene *Monochlor-methylantranil*. Rein isolirt 0.25 g (Schmp. 97.5—98°).

In der Mutterlauge des mit Wasser gefällten Chlormethylantranils fanden sich weitere Mengen desselben Körpers, sowie unverändertes Methylantranil.

#### Umlagerung von Methylantranil in Indoxyl,



Dass beim Erhitzen des Methylantranils im Reagensgläschen Indigo entsteht, der sich beim Auftreffen der zurückfliessenden Oeltropfen auf die stark erhitzten Glaswände in violettrothen Dampf- wolken entwickelt und zu kupferschimmernden Nadeln condensirt, ist bereits von Camps<sup>1)</sup> festgestellt worden. Neben dem Indigo ent-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 240, 435 [1902].

halten die Ueberhitzungsproducte des Methylanthranils auch Indoxyl, denn man erhält beim Ausziehen des abgekühlten Reagensglasinhalts mit kalter, verdünnter Salzsäure eine gelbliche Lösung, welche auf Zusatz von Alkalien alsbald blaue Häutchen von Indigo abscheidet. Da der unanfechtbare Nachweis des Indoxyls von theoretischer Bedeutung ist, haben wir den Ueberhitzungsversuch mit je einem Tropfen Methylanthranil (insgesammt mit 2.2 g) 20 Mal ausgeführt und die vereinigten salzsauren Extracte, nachdem die Hauptmenge der Mineralsäure durch Natriumacetat abgestumpft war, mit Diazoniumchlorid versetzt. Die sofort ausfallenden rothbraunen Krystallflocken liessen sich durch Umlösen aus kochendem Alkohol leicht in die Form bräunlich orangefarbiger Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer bringen, welche constant bei 242.5° (Bad 227°, Quecksilber bis 225° im Bad) schmolzen, genau wie ein aus notorischem Indoxyl dargestelltes Präparat von Phenylazoindoxyl und wie eine Mischung beider Präparate. Auch im Uebrigen ergab sich völlige Uebereinstimmung. Der von Baeyer<sup>1)</sup> angegebene Schmp. 236° ist wahrscheinlich uncorrectirt.

Der in verdünnter Salzsäure unlösliche Theil wurde durch KrySTALLISATION aus heissem Nitrobenzol in die für Indigo charakteristischen kupferglänzenden Nadeln verwandelt und mit einem Vergleichspräparat von Indigotin identificirt.

Die Untersuchung über Methylanthranil wird fortgesetzt.

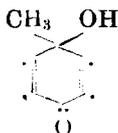
Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

## 294. Eug. Bamberger u. Louis Blangey: Synthese der Chinole.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen 11. Mai 1903.)

Frühere Untersuchungen<sup>2)</sup> haben gezeigt, dass die Structur der aus paramethylirten Arylhydroxylaminen unter der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure entstehenden Chinole durch das Symbol



auszudrücken ist. Dieses Ergebniss stimmt mit den Versuchsergebnissen von Zincke<sup>3)</sup> und Auwers<sup>4)</sup> überein, welche für ihre aus Phenolen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2190 [1883].

<sup>2)</sup> Bamberger, diese Berichte 33, 3600 [1900]; 35, 1429 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 253 [1901] und die dortigen Citate.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 35, 425 [1902].