

nicht etwa ein Dibromphenetidin erhalten wurde, zeigte, dass sich das Brom an die Vinylgruppe der Seitenkette additionell angelagert hatte, und nicht etwa in den Benzolkern substituierend eingetreten war. Bei der reichlichen Entwicklung von Bromwasserstoff bei dem Bromierungsversuche hätte auch das Letztere eingetreten sein können.

Hr. cand. chem. R. Bernheim hat die zuletzt beschriebenen Versuche mit dem Vinylsulfon-*p*-phenetidid für uns ausgeführt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlich danken.

608. J. W. Brühl: Ueber das optische Verhalten und die Constitution der Nitrosoalkylurethane und des Anthranils.

(Eingegangen am 22. October 1903.)

Hr. Otto Schmidt hat in seinen »Physikalisch-chemischen Untersuchungen bei organischen Säureamiden«¹⁾ die spectrochemische Methode zur Behandlung einer Reihe von Structurproblemen benutzt. Ich habe mich dieser sachkundigen und erfolgreichen Anwendung der Methode, deren Ausbau mich manches arbeitsreiche Jahr beschäftigt hat, aufrichtig gefreut. Aber wenn ich auch den Resultaten Schmidt's in der Mehrzahl der von ihm erörterten Fälle zustimmen konnte, so schien mir doch in zweien derselben, in welchen unsere Ansichten nicht übereinstimmen, eine Nachprüfung wünschenswerth. Ich habe inzwischen diese Controlle ausgeführt, und will gleich hier bemerken, dass im Falle der Nitrosoalkylurethane Schmidt Recht behalten, dass er hingegen hinsichtlich des Anthranils geirrt hat.

I. Nitrosoalkylurethane.

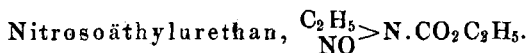
Anlässlich meiner Untersuchungen über die »Spectrochemie des Stickstoffs« habe ich neben anderen Nitrosoverbindungen auch das Nitrosoäthylurethan bearbeitet²⁾, und bei diesem Körper die Constanten für die Gruppen N₂O resp. NO viel grösser als bei allen übrigen, unter sich übereinstimmenden Nitrosoverbindungen gefunden. Da nun auch die chemischen Eigenschaften des Nitrosomethylurethans, insbesondere seine leichte Ueberführung in Diazomethan, ebenso gut mit einer diazoartigen, wie mit der üblichen Nitrosoformulirung übereinzustimmen schienen, sprach ich die Ansicht aus, dass die Nitrosoalkylurethane diazoartiger Natur seien. Schmidt hat nun drei Nitrosoalkylure-

¹⁾ Diese Berichte 36, 2459 [1903]

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 379 ff. [1897]; 25, 602 ff. [1898].

thane, darunter auch das von mir geprüfte, untersucht¹⁾ und die Constanten beträchtlich kleiner als ich gefunden, wodurch denn auch meine Folgerung hinsichtlich der Constitution hinfällig würde. — Obwohl ich nun bei meinen physiko-chemischen Arbeiten gerade auf die Reinheit des Beobachtungsmaterials die grösstmögliche Sorgfalt verwendet habe, konnte natürlich unter einem viele Hunderte von Körpern umfassenden Material auch einmal ein nicht vollkommen reines mit unterlaufen. Nach dem Erscheinen der Schmidt'schen Abhandlung gewann ich den Eindruck, dass mir im vorliegenden Falle in der That ein nicht tadelloses Präparat vorgelegen haben mochte, und ich hielt mich daher zu einer Nachprüfung verpflichtet, um ein eventuelles Versehen wieder gut machen zu können. In dieser strittigen Sache schien mir die Untersuchung neuer, von dritter Seite dargestellter Präparate rathsam. Hr. Prof. E. Bamberger hatte die grosse Gefälligkeit, mir die gewünschten Nitrosoalkylurethane unter seiner Controlle frisch bereiten zu lassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte. Bei dieser Gelegenheit zeigte es sich wieder, wie auch schon von Schmidt erwähnt wird, dass die Alkylurethane sich nicht ganz leicht völlig nitrosiren lassen, und also unter Umständen noch unverändertes Urethan enthalten können. Darauf ist denn auch offenbar der mir begegnete Irrthum zurückzuführen.

Zur Darstellung der beiden Nitrosoverbindungen, deren optische Eigenschaften ich folgen lasse, wurden zunächst die erforderlichen Alkylurethane ganz rein isolirt und diese dann in absolut ätherischer Lösung so lange mit trockenem Salpetrigsäuregas behandelt, bis (nach dem Waschen mit verdünnter Sodalösung, Trocknen und Destilliren in vacuo) die Analyse den richtigen Stickstoffgehalt ergab. Beide Nitrosoverbindungen sind, auch im reinsten Zustande und frisch dargestellt, von röthlicher Färbung mit schwach grünlicher Fluorescenz, wie ich dies schon bei dem früher von mir untersuchten Präparate²⁾ beobachtet hatte. Die Moldispersion $M_\gamma - M_\alpha$ konnte daher leider wieder nicht bestimmt werden. Die wenige Tage nach der Bereitung optisch untersuchten Körper lieferten dabei folgende Resultate.



Aus bei 84—86° (B. 18 mm) siedendem Aethylurethan. — Sdp. bei 19 mm ganz constant 77°. — 0.1936 g, 32.8 ccm N (16°, 724 mm). Ber. N 19.17 pCt., gef. N 18.77 pCt.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2461, 2477 [1903].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 379 [1897].

$$t = 16.9^{\circ}; n_{H_{\alpha}} = 1.43646, n_D = 1.43968, n_{H_{\beta}} = 1.44820; d_4^{16.9} = 1.0885;$$

$$\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{N} : \mathfrak{N}_{\alpha} = 0.2404, \mathfrak{N}_D = 0.2420.$$

	\mathfrak{N}_{α}	\mathfrak{N}_D
Beobachtet $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) \frac{P}{d} = \mathfrak{N}$	35.10	35.33
» von Schmidt	—	35.12
» früher (loc. cit.) von Brühl	36.12	36.33

Nitrosomethylurethan, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO} \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$.

Aus bei 74–75° (B. 16.5–17 mm) siedendem Methylurethan. — Sdp. 67–67.5°, B. 14 mm. — 0.0766 g, 14.3 ccm N (16°, 720 mm). Ber. N 21.21 pCt., gef. N 20.57 pCt.

$$t = 19.0^{\circ}; n_{H_{\alpha}} = 1.43859, n_D = 1.44196, n_{H_{\beta}} = 1.45097; d_4^{19.0} = 1.1402;$$

$$\mathfrak{N}_{\alpha} = 0.2305, \mathfrak{N}_D = 0.2320.$$

	\mathfrak{N}_{α}	\mathfrak{N}_D
Beobachtet	30.43	30.63
» von Schmidt	—	30.66

Meine neuen Beobachtungen stimmen also mit denen Schmidt's sehr gut überein, während ich früher bei dem ersteren Körper beträchtlich grössere Werthe gefunden hatte.

Für die Nitrosogruppe NO ergeben sich nun aus obigen Beobachtungen folgende Constanten:

	\mathfrak{N}_{α}	\mathfrak{N}_D
Nitrosoäthylurethan, $\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2 \text{N} \cdot \text{NO}$	35.10	35.33
Aethylurethan — H ¹⁾ , $\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2 \text{N}$	29.08	29.26
NO	6.02	6.07
Nitrosomethylurethan, $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2 \text{N} \cdot \text{NO}$	30.43	30.63
Methylurethan — H ¹⁾ , $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2 \text{N}$	24.51	24.66
NO	5.92	5.97
Mittelwerthe für NO	5.97	6.02

Bei den aliphatischen Nitrosalkylaminen waren dagegen für die NO-Gruppe im Mittel die optischen Aequivalente:

$$\text{NO} \quad 5.33 \quad 5.55$$

abgeleitet worden²⁾. Die Constanten der Nitrosacylamine (Nitrosoalkylurethane) sind also immerhin merklich grösser. — Dieser Unter-

¹⁾ Aus meinen früheren Beobachtungen an homologen Urethanen nach der Homologieregel interpolirt (Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 603 [1898]). Fast ganz identische Werthe ergaben Schmidt's Bestimmungen (diese Berichte 36, 2476 [1903]), nämlich aus Aethylurethan für $\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2 \text{N}$: $\mathfrak{N}_D = 29.43$ und aus Methylurethan für $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2 \text{N}$: $\mathfrak{N}_D = 24.79$.

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 593, 604 [1898].

schied verschwindet aber fast vollständig, wenn man anstatt der Constanten für die NO-Gruppe diejenigen des Complexes N_2O ermittelt.

		M_α	M_D
Nitrosoäthylurethan,	$C_5H_{10}O' O'' \cdot N_2O$	35.10	35.33
	$C_5H_{10}O' O''$	26.84	26.99
	N_2O	8.26	8.34
Nitrosomethylurethan,	$C_4H_8O' O'' \cdot N_2O$	30.43	30.63
	$C_4H_8O' O''$	22.27	22.38
	N_2O	8.16	8.25
Mittelwerthe für N_2O		8.21	8.29.

Bei den aliphatischen Nitrosoalkylaminen waren für die Gruppe N_2O im Mittel die Constanten

N_2O	7.93	8.06
--------	------	------

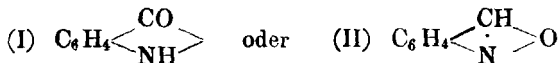
gefunden worden ¹⁾.

Da also die spectrochemischen Werthe der Gruppe N_2O in den Nitrosoalkylaminen und den Nitrosoalkylurethanen nur innerhalb der Fehlergrenzen differiren, liegt in der That kein Grund mehr vor, diesen Körpern eine andere Structur als jenen zuzuschreiben.

Nicht berührt werden durch das Vorstehende meine früheren Ergebnisse betreffs des Nitrosourethans selbst, $(C_2H_5CO_2)H \cdot N_2O$, bei welchem die Werthe der Gruppe N_2O erheblich grösser, als bei den Nitrosoalkylaminen gefunden werden ²⁾, sodass dem Nitrosourethan auch nach dem optischen Verhalten (wie nach dem chemischen) eine diazoartige Structur zukommt.

II. Anthranil.

In einer Controverse zwischen den HHrn. Anschütz und Schmidt und Hrn. Bamberger über die Constitution des Anthranils:



führen die Ersteren zu Gunsten der von ihnen vertheidigten Formel (I) die Molrefraction in's Feld, welche sie in Uebereinstimmung fanden mit der nach dieser Formel (I) mittels der Atomrefractionen *berechneten* ³⁾. Zu einem Gutachten in dieser Sache aufgefordert, habe ich seiner Zeit meine Meinung dahin ausgesprochen ⁴⁾, dass der geringe Unterschied in den für beide Formeln berechneten Werthen [für (I)

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 593, 603 [1898].

²⁾ Diese Berichte 35, 1148 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 3472 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 824 [1903].

$M_D = 33.76$, für (II) $M_D = 33.16^1$), während beobachtet wurde $M_D = 33.68$] mir nicht erheblich genug erscheine, um hier zur Entscheidung dienen zu können; denn es wäre möglich, dass die eigenartige, polycyclische Configuration, wie sie Formel (II) zeigt, eine gewisse Erhöhung der Molrefraction bewirken könnte. Es wird sich aus dem Folgenden ergeben, dass diese Vermuthung berechtigt war.

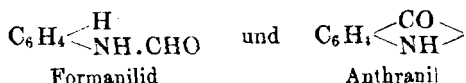
Schmidt hat nun vor kurzem die Frage nach der Constitution des Anthranils unter Hinzuziehung eines weiteren Beobachtungsmaterials von neuem discutirt²⁾, und er kommt auf Grund der Vergleichung des optischen Verhaltens des Anthranils mit dem anderer Verbindungen wiederum zu dem Resultat, dass die obige Formel (I) die richtige sei.

Ich werde im Nachstehenden zeigen, dass diese Schlussfolgerung irrig ist, und dass gerade das neue, von Schmidt beigebrachte, aber von ihm nicht verwerthete Beobachtungsmaterial die Unzulässigkeit der vertheidigten Structurformel (I) auf das schlagendste nachweisen lässt.

Schmidt benutzt jetzt zur Begründung seiner Ansicht dreierlei Vergleichen, die freilich zu dem nämlichen Resultate führen, aber dennoch nicht beweiskräftig sind, da sie alle den nämlichen Fehler enthalten.

Er berechnet die Molrefraction unter Zugrundelegung der Formel $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \rangle$, indem er für CO den aus secundären Acylaminen ermittelten Werth, für N den Werth aus primären Acylaminen und für den Rest die gewöhnlichen Refractionswerthe benutzt. Diese Art der Rechnung kommt natürlich im Wesentlichen auf dasselbe heraus, wie die übliche mittels der Atomrefractionen, und sie musste daher auch zu der schon früher constatirten Uebereinstimmung mit dem für Anthranil beobachteten Werthe führen.

Es werden ferner die Formeln



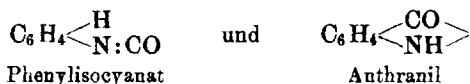
verglichen, welche von einander um H_2 differiren. In der That wurde denn auch die Differenz der Molrefraction beider Körper dem Werth

¹⁾ A. a. O. ist der Werth 32.994 angegeben, zu dessen Berechnung die Atomrefraction von *Hydroxyl*-Sauerstoff = 1.521 benutzt wurde. Unter Verwendung des Werthes von *Aether*-Sauerstoff = 1.683, welcher mir hier geeigneter scheint, ergibt sich die Molrefraction $M_D = 33.156$, oder wie oben abgerundet 33.16.

²⁾ Diese Berichte 36, 2465 [1903].

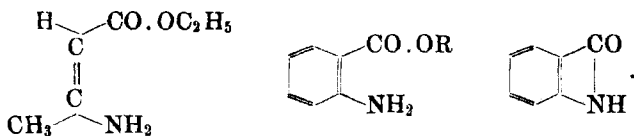
von H_2 entsprechend gefunden. Da nun aber das Formanilid eine spectrochemisch normale Verbindung ist, so kommt auch diese Vergleichung im Princip auf eine Summirung der gewöhnlichen Atomrefractionen hinaus.

Endlich werden noch die Isomeren



verglichen, deren Molrefraction als annähernd gleich befunden wurde, was ebenfalls als eine Bestätigung der vertheidigten Anthranilformel betrachtet wird. Aber auch das Phenylisocyanat ist optisch annähernd normal, die Vergleichung desselben mit dem Anthranil kommt also wieder auf die Anwendung der Summationsregel hinaus, welche eben im vorliegenden Falle zur Entscheidung zwischen zwei fraglichen Structursymbolen nicht hinreicht.

Dass nämlich ein Körper von der dem Anthranil zugeschriebenen Strukturformel (I) keineswegs — wie Anschütz und Schmidt vorausetzen — normale, d. h. durch einfache Summirung der Atomrefractionen ausdrückbare Molrefraction zeigen könnte, ist von vornherein ausser allem Zweifel. Denn es ist eine längst festgestellte Thatsache, dass durch directe Verkettung einer Aethylengruppe oder eines aromatischen Restes mit zwei »optisch wirksamen« Radicalen, wie es gerade die Carbonyl- und die Amin-Gruppe sind, die Molrefraction (und noch mehr die Moldispersion) anomal erhöht wird. Ein Anthranil von der angenommenen Structur müsste demnach optisch sich ähnlich verhalten, wie etwa β -Aminocrotonsäureester oder wie Anthranilsäurederivate:



Der β -Aminocrotonsäureester ist schon vor mehreren Jahren von mir optisch untersucht worden¹⁾, während von Schmidt jetzt²⁾ die Molrefraction von drei Anthranilsäurederivaten bestimmt wurde. Im Nachstehenden ist die in jedem Falle beobachtete und die durch Summirung der Atomrefractionen berechnete Molrefraction M_D zusammengestellt, sowie die Differenz beider Werthe.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 128 ff. und 174 ff. [1894]; Zeitschr. für physikal. Chem. 16, 203 ff. und 501 ff. [1895].

²⁾ Diese Berichte 36, 2476 [1903].

		Beob.	Ber.	Differ.
β -Aminocrotonsaures Aethyl ¹⁾ ,	$C_6H_{11}O'' O^{\langle H_2NBz \rangle}$	37.12	35.46	1.66
Anthranilsaures Methyl,	$C_8H_9 O'' O^{\langle H_2NBz \rangle}$	43.28	41.77	1.51
Anthranilsaures Aethyl,	$C_9H_{11} O'' O^{\langle H_2NBz \rangle}$	47.65	46.37	1.28
Formylanthranilsaures Methyl ²⁾ ,	$C_9H_9 O''_2 O^{\langle H_2NBz \rangle}$	48.15	46.56	1.59

Alle diese Körper zeigen das nämliche anomale Verhalten: ihre beobachtete Molrefraction übertrifft die durch Summirung der Atomrefractionen berechnete in allen Fällen um annähernd den gleichen Betrag. Bei den Anthranilsäurederivaten ist diese Differenz im Mittel + 1.46, und das Anthranil müsste demnach, wenn es der Anthranilsäure entsprechend constituirt wäre, eine Molrefraction M_D besitzen, welche um ca. 1.46 grösser wäre, als die Summirung der Atomrefractionen in der Formel (I) ergibt. Das ist aber keineswegs der Fall, sondern die beobachtete und die mittels der Formel (I) berechnete Molrefraction des Anthranils stimmen, wie eingangs erwähnt wurde, fast absolut überein. Im vorliegenden Falle beweist also gerade diese Uebereinstimmung die Unzulässigkeit des angenommenen Structursymbols.

Die Molrefraction, welche ein Anthranil der Form $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \rangle$ in Wirklichkeit besitzen müsste, hätte also Schmidt mit Hülfe seiner Beobachtungen an den Anthranilsäureabkömmlingen ableiten sollen und können. Und zwar hätte er, von jeglicher Benutzung der Atomrefractionen und der im vorliegenden Falle unbrauchbaren Summirungsregel Abstand nehmend, die Ableitung rein aus den Beobachtungen vornehmen können, indem er sich des nämlichen Verfahrens bedient hätte, welches er ganz sachgemäss zur Bestimmung der optischen Werthe der Gruppe CHO in den Formylamiden und der Gruppe $COOC_2H_5$ in den Urethanen anwandte³⁾ und welches ich schon früher zur Bestimmung der optischen Werthe der Gruppe NO_2 in den Nitraminen und Nitrourethanen benutzt hatte⁴⁾.

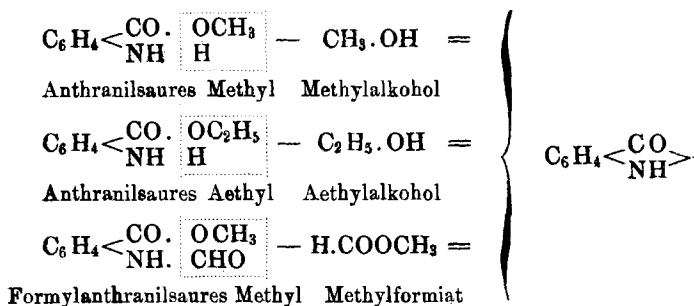
Die Molrefraction eines Anthranils der angenommenen Structur würde sich demnach ergeben aus den folgenden Gleichungen und Beobachtungen:

¹⁾ Zur Berechnung der Molrefraction wurde für den Stickstoff in diesem Falle der Werth benutzt, welchen dieses Element in den primären, aromatischen Aminen zeigt, also $m_D H_2NBz = 3.213$, weil der Aminocrotonsäureester den aromatischen Aminen viel näher steht als den aliphatischen.

²⁾ Auch hier wurde $m_D H_2NBz$ benutzt, anstatt des eigentlich einzuführenden $m_N \langle \begin{smallmatrix} Bz \\ CO \end{smallmatrix} \rangle$, welcher z. Zt. noch unbekannt ist, aber von dem Ersteren sich jedenfalls nur wenig unterscheiden wird.

³⁾ Diese Berichte 36, 2463 [1903].

⁴⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 589 ff. [1898].



Die vorliegenden Beobachtungen liefern nun folgende Werthe:

	\mathfrak{M}_D beobachtet	Differenz
Anthranilsaures Methyl	43.280	35.030
Methylalkohol	8.25	
Anthranilsaures Aethyl	47.647	34.907
Aethylalkohol	12.74	
Formylanthranilsaures Methyl.	48.146	34.776
Methylformiat	13.37	

Mittelwerth der Differenzen 34.90 = \mathfrak{M}_D ber. für $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle$.

Dieser wahrscheinlichst berechnete Mittelwerth ist nun wieder nicht in Uebereinstimmung mit dem von Anschütz und Schmidt für Anthranil wirklich gefundenen, 33.68; der Erstere ist um 1.22 grösser, während wir vorher durch Vergleich der Molrefraction der Anthranilsäurederivate mit den nach der Summationsregel abgeleiteten Werthen die mittlere Differenz 1.46 fanden. Diese Differenzen sind praktisch gleich.

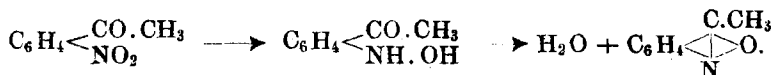
Das Anthranil besitzt also nicht diejenige Molrefraction, welche es zeigen müsste, falls ihm die der Anthranilsäure entsprechende Structur $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle$ zukäme, sondern eine viel niedrigere. Hiermit ist zahlenmässig und mit aller Sicherheit bewiesen, dass diese Formel dem Anthranil nicht entspricht.

Nach Ausschluss derselben bleibt nun für das Anthranil überhaupt nur noch ein Symbol in Betracht, welches oben mit (II) bezeichnet wurde. Diese Constitutionsformel $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{O}$, welche nach

Bamberger durch das gesammte chemische Verhalten unterstützt wird, findet somit nach den obigen Darlegungen auch durch das optische Verhalten eine indirecte Bestätigung.

Es erhob sich nun die weitere Frage, ob nicht auch ein directer optischer Nachweis dieser Strukturformel möglich sei. Hr. Bamberger und ich haben gleichzeitig erkannt, dass und wie diese Frage einer experimentellen Entscheidung zugänglich sein muss, und wir haben uns daher zu diesem Zwecke vereinigt, indem der Eine die Lieferung der frisch zu bereitenden, reinen Präparate, der Andere die Messungen und die Discussion derselben übernahm. Im Folgenden werde ich über diese Versuche berichten.

Dass dem Methylantranil nur die der Anthranilformel (II) entsprechende Constitution $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ zukommen kann, geht aus der Synthese dieses Körpers¹⁾ aus *o*-Nitroacetophenon mit Sicherheit hervor und wird auch von Schmidt anerkannt:



Es war danach einfach festzustellen, ob mit diesem Methylantranil, bei welchem eine andere Structur ausgeschlossen ist, das Anthranil selbst spectrochemisch homolog ist oder nicht. Im ersteren Falle würde der positive, zahlenmässige Nachweis der gleichartigen Constitution beider Körper geliefert sein.

Ich lasse nun zunächst die Beobachtungsdaten folgen. Beide Verbindungen wurden von Hrn. Bamberger unmittelbar vor der Absendung aus den reinen Quecksilberchlorid-Doppelsalzen regenerirt und von mir sofort nach Ankunft untersucht. Das Anthranil traf noch nahezu farblos ein, das Methylantranil dagegen bereits weingelb gefärbt, sodass der Brechungsindex für den violetten Strahl H_7 hier nicht direct bestimmt werden konnte. Er liess sich aber durch ein Ausgleichsverfahren (Proportionalrechnung) mit Hilfe sämtlicher Brechungsindices beider Präparate um so genauer extrapoliren, als die Dispersionscurven beider sich als sehr ähnlich erwiesen und der Index für H_7 bei dem Anthranil direct gemessen werden konnte.

Anthranil, Sdp. 93—93.5°, B. 9 mm.

$$t = 19.8^{\circ}; n_{H_{\alpha}} = 1.57851, n_D = 1.58609, n_{H_{\beta}} = 1.60710, n_{H_{\gamma}} = 1.62801; \\ d_4^{19.8} = 1.1827; \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{R}: \mathfrak{R}_{\alpha} = 0.2808, \mathfrak{R}_D = 0.2838, \mathfrak{R}_{\gamma} - \mathfrak{R}_{\alpha} = 0.0193.$$

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 36, 826, 1611 [1903].

Die Uebereinstimmung der nach der Homologieregel aus dem Methylantranil abgeleiteten Constanten für das Anthranil mit den bei diesem Körper direct gemessenen Werthen ist, namentlich im Hinblick auf die enorme Dispersion beider Verbindungen, als eine genügende zu bezeichnen.

Würde dagegen das Anthranil dem Methylantranil nicht homolog sein, sondern jenem die Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ zukommen, so müssten, wie oben bestimmt nachgewiesen werden konnte, die Werthe der Mol-Refraction und -Dispersion des Anthranils viel höher sein, als die thatsächlich beobachteten. Diese Letzteren sind nun auch keineswegs grösser, als die aus dem Methylantranil nach der Homologieregel abgeleiteten, sondern sogar noch etwas kleiner, während das Gegentheil zu erwarten wäre, falls Anthranil und Methylantranil optisch normal, das Erstere aber der Formel (I), das Zweite dagegen der Formel (II) entsprechend zusammengesetzt wäre. Aus alledem ergibt sich mit Sicherheit, dass Methylantranil und Anthranil wahre Homologe sind.

Eine schöne Bestätigung findet dieses Resultat in den Bestimmungen der Molvolumina.

Aus den obigen Daten der specifischen Gewichte ergibt sich nämlich für

$$\begin{array}{rcl} \text{Methylantranil} & P/d_{4}^{19.95} = & 117.35 \\ \text{Anthranil} & P/d_{4}^{19.8} = & 100.62 \\ & \text{Differenz} & \hline & & 16.73 \end{array}$$

Nach Horstmann (Graham-Otto I, 3 [1898]) beträgt die Homologiedifferenz der Molvolumina für CH_2 bei gleichen Temperaturen (0°) in allen Reihen ca. 16—17.

Die durch Bamberger's Untersuchungen¹⁾ nachgewiesene Analogie in der Bildungsweise, den Umsetzungen, Verbindungen und in allen sonstigen Eigenschaften des Anthranils und des Methylantranils hat die Homologie dieser Körper schon sehr wahrscheinlich gemacht; durch die physikalischen Beziehungen derselben hat sie eine zahlenmässige Bestätigung gefunden. Da nun ferner die Constitution des Methylantranils aus der Synthese unmittelbar und eindeutig folgt, so ist auch die Formel des Anthranils selbst:



¹⁾ Diese Berichte 34, 3874, 4015 [1901]; 35, 1885, 3893 [1902]; 36, 819, 829, 836, 1611, 2042 [1903].

so sicher nachgewiesen, als dies mit den zur Zeit verfügbaren Forschungsmitteln überhaupt möglich ist.

Die vorliegende Untersuchung war mir nicht allein wegen der Aufklärung der Constitution eines speciellen Körpers von Interesse, auch vom allgemeineren Standpunkte war sie lehrreich. Denn es hat sich hier nachweisen lassen, dass die spectrochemische Methode selbst bei chemisch complicirten und stickstoffhaltigen Verbindungen anwendbar, und dass sie auch nicht beschränkt ist auf optisch normale Körper, bei welchen Mol-Refraction und -Dispersion der Summe der atomaren Werthe gleich sind. Es hat sich vielmehr zeigen lassen, dass die chemische Constitution auch bei den optisch anomalen und insbesondere bei den stark dispergirenden Substanzen ableitbar ist, und zwar auf Grund vergleichender Untersuchung geeigneter Objecte. Das Anthranil, welches alle vorerwähnten chemischen und physikalischen Complicationen aufweist, bildete daher einen Prüfstein für die spectrochemische Methode, und sie hat diese Prüfung bestanden.

Heidelberg, October 1903.

609. Eug. Bamberger und Franz Elger: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Anthranile.

[VIII. Mittheilung über Anthranil von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 22. October 1903.)

Einige im Laufe der letzten Jahre von mir veröffentlichte Abhandlungen¹⁾ beschäftigten sich mit dem Nachweis, dass das Anthranil

ein »innerer« Isoaldoximäther von der Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{O}$ ist. Ein

Glied in der Kette der Beweisführung bildete die Beobachtung, dass das Anthranil durch intramolekulare Condensation des bisher hypothetischen *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds, also zum Beispiel durch Oxydation von *o*-Aminobenzaldehyd, erzeugt werden kann:



Es waren also sehr nahe Beziehungen zwischen dem Anthranil und den aromatischen *o*-Hydroxylamino-Verbindungen aufgefunden.

¹⁾ Diese Berichte 34, 3874, 4015 [1901]; 35, 1886, 3893 [1902]; 36, 819, 829, 836, 1611 [1903]; s. auch 32, 1675 [1899] und 36, 635 [1903].