

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 Abhandlungen<sup>1)</sup> beschäftigten sich mit dem Nachweis, dass das Anthranil

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

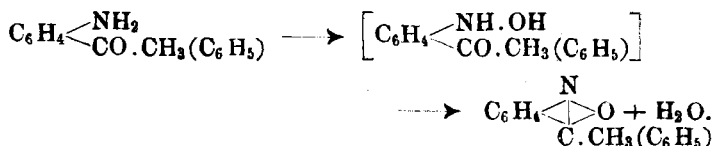
Glied in der Kette der Beweisführung bildete die Beobachtung, dass das Anthranil durch intramolekulare Condensation des bisher hypothetischen *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds, also zum Beispiel durch Oxydation von *o*-Aminobenzaldehyd, erzeugt werden kann:



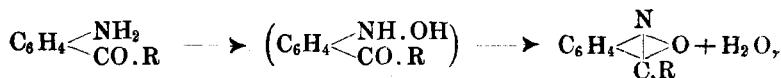
Es waren also sehr nahe Beziehungen zwischen dem Anthranil und den aromatischen *o*-Hydroxylamino-Verbindungen aufgefunden.

<sup>1)</sup> 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].

Um den Nachweis dieser Beziehungen auf eine breitere Basis zu stellen, haben wir auch *o*-aminirte Ketone der Benzolreihe der Oxydation (mit Caro'schem Reagens) unterworfen und aus ihnen in der That Substanzen erhalten, welche sich durch Zusammensetzung und Eigenschaften als Homologe des Anthranils kennzeichnen; aus *o*-Aminoacetophenon entstand unter der Einwirkung von Sulfomonopersäure Methylanthranil, aus *o*-Aminobenzophenon Phenylanthranil — die nämlichen Stoffe, die sich auch durch Reduction von *o*-Nitroacetophenon bezw. *o*-Nitrobenzophenon<sup>1)</sup> haben darstellen lassen:



Nach unseren bisherigen Erfahrungen scheint es, als sei die Oxydirbarkeit zu Anthranilen zwar eine allgemeine Eigenschaft *o*-aminirter aromatischer Aldehyde und Ketone:

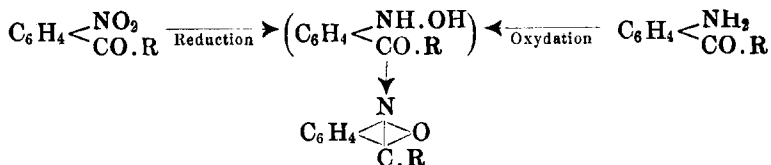


nicht aber aller Stoffe vom Formeltypus  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}^1 \cdot \text{X}^2$ ; denn Anthranilsäure und ihr Methylester wurden durch das Caro'sche Reagens nicht zu Oxy- bezw. Methoxy-Anthranil, sondern zu *o*-Nitrosobenzoësäure bezw. deren Methylester oxydirt. Ob sich im einzelnen Fall ein Anthranil oder ein Nitrosokörper bildet, wird vom Geschwindigkeitsverhältniss der beiden Reactionen abhängen, zu welchen die aus dem Amin zunächst entstehende Hydroxylaminoverbindung befähigt ist: vollzieht sich die intramolekulare Anhydri-  
sierung  $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{X} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \text{C} \cdot \text{X} \end{array}$  rascher als die Oxydation  $\begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{X} \end{array}$   
 $\longrightarrow \begin{array}{c} \text{NO} \\ \text{CO} \cdot \text{X} \end{array}$ , so entsteht ein Anthranil, im entgegengesetzten Fall ein Nitrosokörper.

Der Nachweis, dass Anthranile durch innere Condensation von *o*-hydroxylaminirten Benzolderivaten entstehen, also deren Anhydride sind, liess sich bisher nur auf indirecte Weise führen, da die Hy-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1615 [1903].

droxylamine als Zwischenglieder zwischen *o*-Nitro- oder *o*-Amino-Verbindungen einerseits und Anthranilen andererseits:



nur vermuthet, in keinem einzigen Falle aber nachgewiesen oder gar isolirt werden konnten. Diesem Mangel haben wir inzwischen abgeholfen: es gelang uns, mittels charakteristischer Reactionen festzustellen, dass *o*-Nitrobenzaldehyddimethylacetal,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ , *o*-Nitrobenzaldehyd selbst und *o*-Nitroacetophenon sich durch vorsichtig geleitete Reduction in die zugehörigen Hydroxylaminabkömmlinge verwandeln lassen, und dass die Letzteren äusserst leicht — z. B. in Berührung mit Wasserstoffionen — in Wasser und Anthranil bezw. Methylanthranil zerfallen. Die theoretische Bedeutung dieser Thatsache ist schon in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> besprochen. Die *o*-Hydroxylaminoaldehyde sind so leicht veränderlich, dass sie nur in äusserst geringem Betrag entstehen und ihre Reindarstellung unmöglich war; immerhin hat sich die vor kurzem ausgesprochene Befürchtung<sup>2)</sup>, dass *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd »voraussichtlich nicht existenzfähig« sei, als unbegründet erwiesen.

Das Ergebniss der bisherigen Untersuchungen gipfelte in dem durch unsere heutige Mittheilung noch befestigten Satz<sup>3)</sup>: »dass die Anthranil-

formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle \text{O}$  die einzige ist, welche sämtlichen, bisher festge-

stellten Thatsachen der Anthranilchemie Rechnung trägt«. Seitdem diese Worte niedergeschrieben sind, ist eine optisch-chemische Arbeit von O. Schmidt erschienen, durch welche die Berechtigung des citirten Ausspruchs in Frage gestellt schien, denn der Verfasser findet das Brechungsvermögen des Anthranils in Uebereinstimmung mit der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ . Ich habe Hrn. Prof. Brühl ersucht, die

Schmidt'schen Resultate einer Revision zu unterziehen und vor allem zu prüfen, ob Anthranil und Methylanthranil, für welche ich mittels chemischer Methoden die Symbole



abgeleitet hatte, sich nicht auch in Bezug auf Refraction und Dis-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 829 [1903].    <sup>2)</sup> *ibid.* 830.    <sup>3)</sup> *ibid.* 828.

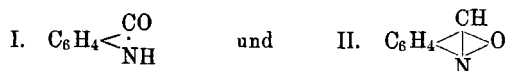
persion als homolog im Sinne dieser beiden Formeln zu erkennen geben. Hr. Brühl hat dieser Bitte mit gewohnter Bereitwilligkeit entsprochen und die Richtigkeit meiner chemischen Schlussfolgerungen auf optischem und auch auf volumetrischem Wege zahlenmässig bestätigt<sup>1)</sup>.

Ich hoffe, dass damit die Frage nach der Constitution<sup>2)</sup> des Anthranils auch von anderer Seite als erledigt betrachtet wird.

<sup>1)</sup> S. die voranstehende Mittheilung von J. W. Brühl.

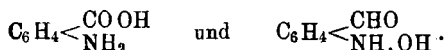
<sup>2)</sup> O. Schmidt, diese Berichte 36, 2467 [1903], erscheint der von mir geführte Nachweis, dass Methylantranil — von der (auch von Schmidt anerkannten) Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ C \cdot CH_3 \end{array} \right\rangle$  — seinem gesammten Verhalten nach ein

Homologes des Anthranils ist, nicht »als zwingender Beweis für die Constitution des Letzteren, da die beiden Formeln



offenbar als chemisch gleichwerthig betrachtet werden müssen und ein ähnliches Verhältniss wie Keto- und Enol-Formen ausdrücken; ein Rückschluss von der Constitution eines Homologen auf die des Grundkörpers sei in solchem Fall nicht mehr möglich«.

Ich stimme diesen Worten nicht zu; meines Erachtens stellen obige Symbole keine tautomeren, sondern chemisch ganz verschiedene (ungleichwerthige) Stoffe dar; Tautomerie würde in den Formeln  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array} \right\rangle$  und  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{array} \right\rangle$  zum Ausdruck kommen. Anthranile I und II sind so wenig tautomer wie die ihnen (als Anhydriden) entsprechenden Hydrate, die Anthranilsäure und der Hydroxylaminobenzaldehyd:



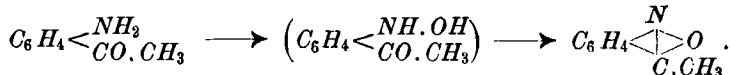
I stellt, worauf ich schon früher (diese Berichte 36, 829 [1903]) hinwies, ein cyclisches Säureamid, II dagegen einen cyclischen Isoaldoximäther dar; diese Körperklassen stehen aber bekanntlich nicht im Verhältniss der Tautomerie.

$C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH.R \end{array} \right\rangle$  ist tautomer mit  $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} C(OH) \\ \diagdown \quad \diagup \\ N.R \end{array} \right\rangle$ , nicht mit  $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(R) \end{array} \right\rangle O$ .

Uebrigens würde ich, selbst wenn Tautomerie vorläge, gerade im vorliegenden Falle einen Rückschluss von der Constitution des Homologen auf die des Grundkörpers für zulässig halten. Diese Art Schlussweise ist im allgemeinen sicherlich unstatthaft; wenn aber ein methylhaltiger Stoff nicht nur durch seine Zusammensetzung, sondern durch seine sämtlichen (chemischen, physikalischen, physiologischen) Eigenschaften der entsprechenden Wasserstoffverbindung auffallend ähnlich ist, wird man beide Substanzen als

## I. Oxydation von *o*-Aminoverbindungen.

*Oxydation des o-Aminoacetophenons zu Methylantranil.*



3 g *o*-Aminoacetophenon wurden in 600 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit 68 ccm neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (= 0.52 g activem Sauerstoff = 1.5 Atom) versetzt. Die anfangs gelbe Flüssigkeit trübt sich merklich, nimmt einen röthlichen Ton an und zeigt nach kurzer Zeit deutlichen Geruch nach Methylantranil. Nach dreistündigem Stehen im Eisschrank lassen sich der Lösung durch Aether 2.5 g eines rothen, mit Spuren von Krystallen durchsetzten Oeles entziehen, von welchem sich bei nachfolgender Dampfdestillation 1.95 g leicht verflüchtigen, während der Rest in verharztem Zustand hinterbleibt. Der kochend filtrirte Kolbenrückstand setzt beim Erkalten

analog constituirt betrachten dürfen (s. am Schluss); dieser Fall liegt beim Methylantranil und Anthranil vor.

Dass die »Acidylirungs- und Verseifungs-Reactionen« nicht gegen Symbol II sprechen, habe ich schon früher erörtert (diese Berichte 36, 823 [1903]). G. Heller findet (diese Berichte 36, 2763 [1903]), »dass die schwere Reactionsfähigkeit des Anthranils gegen Benzoylchlorid auch bei Annahme der Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ CO \end{array} \right\rangle$  nicht auffallend sei, da sie sich bei ähnlich constituirten Verbindungen (wie Isatin) wiederfindet«. Ich gebe das zu, ohne indess darin

ein Argument gegen das Symbol  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH \\ \triangle \\ N \end{array} \right\rangle O$  zu erblicken und hoffe, mich

in diesem Punkt in Uebereinstimmung mit Hrn. Heller zu befinden. Die Schwierigkeit der Benzoylirung des Anthranils ist von mir nicht unter den Beweisen für das Anthranilsymbol II aufgeführt worden (diese Berichte 36, 825 [1903]).

Die von Heller beobachtete Methylirbarkeit des Anthranils ist sicherlich von grossem Interesse, spricht aber so wenig zu Gunsten der Formel I, wie die längst bekannte Benzoylirbarkeit (s. meine Erörterungen l. c. 823). Ich

bin der Ansicht, dass ein »Methylantranil«  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N \cdot CH_3 \\ CO \end{array} \right\rangle$  nicht die auffallende Aehnlichkeit mit dem Anthranil zeigen wird, wie das neulich (diese

Berichte 36, 1611 [1903]) beschriebene Methylantranil  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N \\ \triangle \\ C \cdot CH_3 \end{array} \right\rangle O$ , und bin

überzeugt, dass gerade in der Verschiedenheit der Eigenschaftsbeziehungen dieser beiden Isomeren zum Anthranil die constitutionellen Beziehungen aller drei Stoffe zum Ausdruck kommen werden (s. obige Bemerkungen gegenüber O. Schmidt).

0.04 g gelber, bei 110—112° schmelzender Krystalle ab, die nach wiederholtem Umlösen aus heissem Ligroïn analysenrein sind und in diesem Zustand glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 114—115° (Bad 105°) darstellen. Kochendes Wasser löst sie ziemlich, kaltes schwer, siedendes Ligroïn leicht, kaltes wenig; verdünnte Natronlauge nimmt sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar, beim Erhitzen — anscheinend unter Zersetzung — mit brauner Farbe auf. Ueber die Natur dieses Stoffs konnten wir bei der geringen Menge nicht in's Klare kommen; das von uns zunächst<sup>1)</sup> vermuthete Acetyl-*o*-aminophenol,  $C_6H_4(NH.COCH_3).OH$ , lag jedenfalls nicht vor.

Jene 1.95 g flüchtiger Bestandtheile wurden abermals der Dampfdestillation unterworfen, zunächst bei Gegenwart von normaler Salzsäure, dann nach Zusatz überschüssiger Aetzlauge; beide Destillate wurden ausgeäthert. Das Zweite enthielt 0.2 g unverändertes *o*-Aminoacetophenon (glatt in verdünnter Säure löslich, Schmelzpunkt der Acetylverbindung 75.5°), das Erste 1.67 g eines fast farblosen Oeles von reinem und intensivem Methylantranilgeruch. Es wurde im Vacuum getrocknet, analysirt:

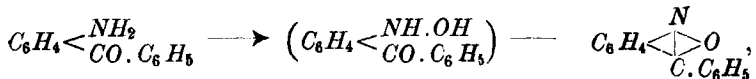
0.1732 g Sbst.: 16.4 ccm N (19.5°, 724 mm).

$C_8H_7NO$ . Ber. N 10.44. Gef. N 10.32.

und mit alkoholischem Sublimat in die kürzlich beschriebene<sup>2)</sup> Quecksilberverbindung verwandelt; aus 1.5 g des Oeles entstanden 4.8 g direct bei 167.5—168.5° schmelzender Krystalle. Analyse-reines Methylantranil-Quecksilberchlorid schmilzt<sup>3)</sup> bei 169.5°.

Ein zweiter, mit 4.5 g Aminoacetophenon durchgeführter Versuch ergab nach vierstündiger Einwirkung von 0.78 g activem Sauerstoff bei 0°: 3.2 g reines Methylantranil und 0.03 g der bei 114—115° schmelzenden Krystalle; 0.1 g Ausgangsmaterial waren unverändert.

*Die Oxydation des o-Aminobenzophenons zu Phenylantranil,*

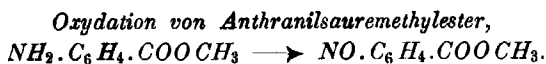


wird später im Zusammenhang mit Anderem gemeinsam mit Hrn. Sven Lindberg beschrieben werden. Das Phenylantranil erwies sich identisch mit dem früher<sup>4)</sup> aus *o*-Nitroacetophenon dargestellten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 833 und 2049 [1893]. Hr. Dr. Richter machte mich freundlichst darauf aufmerksam, dass das Formyl-*o*-aminophenol bereits vor uns auf anderem Wege von Béhal (Centralbl. 1900, II, 315) dargestellt sei.

<sup>2)</sup> ibid 1617. <sup>3)</sup> Sämmtliche Schmelzpunktangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 36, 1615 [1903].

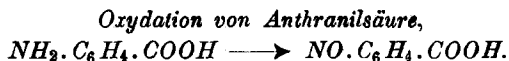


1.2 g in 25 ccm Wasser suspendirter Anthranilsäureester wurden bei 0° mit 38 ccm neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (0.29 g Sauerstoff = 2.25 Atomen) versetzt und bei Zimmertemperatur noch eine halbe Stunde durchgeschüttelt. Der ölige Ester hatte sich nach dieser Zeit in gelbliche Krystalle verwandelt, welche — abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet — 0.95 g wogen und nach Ausweis des bei 152° liegenden Schmelzpunkts fast reinen *o*-Nitrosobenzoësäuremethylester darstellten; aus dem Filtrat krystallisirten beim Stehen weitere 0.2 g vom gleichen Reinheitsgrad. Einmal aus kochendem Methylalkohol umgelöst, war der Ester analysenrein: stark glitzernde, compacte, weisse Nadelchen, bei 156.5—157.5° ( $\frac{1}{2}$ —1° vorher erweichend, Bad 145°) mit smaragdgrüner Farbe schmelzend.

0.1420 g Sbst.: 11.7 ccm N (23°, 719 mm).

$C_8H_7NO_3$ . Ber. N 8.48. Gef. N 8.74.

Der Ester erwies sich bei directem Vergleich identisch mit einem nach Ciamician und Silber<sup>1)</sup> durch Belichtung einer methylalkoholischen *o*-Nitrobenzaldehydlösung dargestellten Präparat.



3 g Anthranilsäure — in 90 ccm heissem Wasser gelöst und durch rasche Abkühlung mit Eis unter Umrühren grossentheils in feiner Vertheilung wieder zur Abscheidung gebracht — lösten sich nach Zusatz von 150 ccm neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (= 1.06 g Sauerstoff = 3 Atomen) vollständig mit rothbrauner Farbe auf. Nach vierzehnstündigem Stehen im Eisschrank hatte die Lösung ein grünbraunes Krystallpulver (K) abgeschieden, welches abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde (1.7 g); das Filtrat wurde ausgeäthert, die beim Stehen des ätherischen Extracts sich absetzenden, fast farblosen Krystalle (K<sub>1</sub>) durch Filtration entfernt (1.3 g) und die ätherische Mutterlauge zur Trockne gebracht; der Rückstand, ein dunkelbraunes, mit Krystallen durchsetztes Harz im Gewicht von 0.5 g, wurde durch Waschen mit Aceton gereinigt und dann mit K und K<sub>1</sub> vereinigt; K war zuvor mit wenig siedendem Aceton digerirt und nach dem Erkalten abgesaugt worden. Alle drei Antheile, im Gesamtgewicht von 2.9 g und alle bei etwa 205° schmelzend, verwandelten sich bei ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2041 [1901]. Diese Autoren fanden den Schmelzpunkt bei 152—153°.

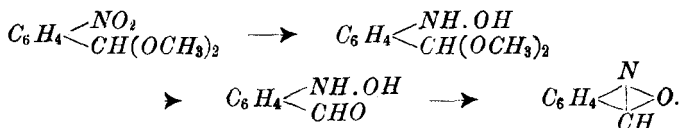
maliger Krystallisation aus siedendem Alkohol in fast farblose, harte, glänzende Prismen von reiner *o*-Nitrosobenzoësäure, von welcher im ganzen 2.7 g in analysenreinem Zustand isolirt wurden. Die Säure bräunt sich, in ein Bad von 200° getaucht, wird bei weiterem Erhitzen noch dunkler, gegen 210° schwarz und schäumt bei ungefähr 213° stark auf. Genau so verhielt sich ein nach Ciamician und Silber<sup>1)</sup> aus *o*-Nitrobenzaldehyd vergleichshalber dargestelltes Präparat.

0.0941 g Sbst.: 7.9 ccm N (15°, 725 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. N 9.27. Gef. N 9.36.

## II. Reduction von *o*-Nitroverbindungen.

*Reduction des o-Nitrobenzaldehyd-dimethylacetals,*



Die in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben befindliche Lösung von 2 g Acetal<sup>2)</sup> in 30 ccm käuflichem Aether wurde mit 2 g amalgamirtem Aluminium<sup>3)</sup> und dann auf ein Mal mit 2 ccm Wasser versetzt; da zunächst keine sichtbare Reaction eintrat, wärmte man etwas an, bis der Aether eben in's Sieden kam. Nach 10 Minuten dauerndem Erwärmen konnte die äussere Wärmequelle entfernt werden, denn die Siedeerscheinung dauerte auch ohnedies an. Am folgenden Morgen wurde der Thonerdeschlamm abgesaugt, mit Aether nachgewaschen und das Filtrat zunächst durch Destillation, dann bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum vom Lösungsmittel befreit. Der ölige, auf keine Weise zur Krystallisation zu bringende Rückstand (1.6 g) wurde 10 Minuten lang mit 50 ccm Wasser durchgeschüttelt und dann durch ein Nassfilter gegossen; das Filtrat enthielt *o*-Hydroxylaminodimethylbenzacetald<sup>4)</sup>, denn es zeigte folgende Reactionen:

1. Es trübte sich sehr rasch an der Luft, noch viel schneller — fast augenblicklich — auf Zusatz eines Tropfens Lauge, verhielt sich also ganz ähnlich wie eine Lösung von Phenylhydroxylamin.

<sup>1)</sup> *ibid.* 2042.

<sup>2)</sup> s. E. Fischer und Giebe, diese Berichte **30**, 3058 [1897].

<sup>3)</sup> Bereitet nach H. Wislicenus, Journ. f. prakt. Chem. [2] **54**, 18 [1896].

<sup>4)</sup> Möglicher (aber unwahrscheinlicher) Weise auch *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd selbst; die Frage ist hier belanglos. Es sei ausdrücklich bemerkt, dass wir uns bei dieser und den folgenden Reductionen auf den Nachweis der Entstehung von Hydroxylaminderivaten beschränkt, im Uebrigen die Reaction aber nicht verfolgt haben.



2. Es reducirte Fehling's Reagens ziemlich rasch in der Kälte, sehr rasch beim Erwärmen, zu Kupferoxydul.

3. Diazoniumchlorid bewirkte die Ausscheidung eines gelben (etwas klebrigen und halböligen) Niederschlags, welcher, mit Eiswasser gründlich ausgewaschen und dann in Alkohol gelöst, auf Zusatz von Eisenchlorid die für Phenylazohydroxyanilide,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N(OH) \cdot Ar$ , charakteristische Färbung annahm. Dieselbe war im vorliegenden Fall blaugrün, nicht rein blau, weil das Reactionsproduct (wegen Substanzmangel) in ungereinigtem Zustand verwendet werden musste.

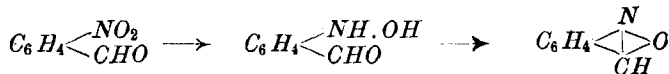
4. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure durchzog sich die klare und garnicht nach Anthranil riechende Lösung plötzlich mit einer wolkenartigen Trübung, und gleichzeitig trat der intensive und charakteristische Geruch des Anthranils auf. Nach viertelstündigem Stehen wurde die Emulsion ausgeäthert, der Rückstand des Extracts mit Alkohol angerieben und mit alkoholischem Sublimat versetzt; es entstand ein Brei weisser, glänzender Nadeln, welche direct bei  $176-177^\circ$ , nach einmaligem Umkrystallisiren constant bei  $178-178.5^\circ$  schmolzen und mit einem Sammlungspräparat von Anthranil-Quecksilberchlorid identisch waren.

Mit ähnlichem Ergebniss verlief die Reduction des

*o*-Nitrobenzaldehyd-diäthylacetals,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ .

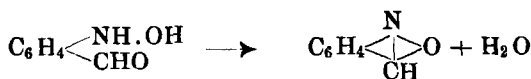
5 g wurden in 15 ccm Wasser und 5 ccm doppeltnormaler Salmiaklösung suspendirt und in 5—6 Portionen innerhalb 10 Minuten mit 8 g Zinkstaub versetzt, indem die Temperatur durch Wasserkühlung constant auf  $15-20^\circ$  gehalten wurde. Nach dieser Behandlungsweise liess sich mit Aether ein gelbes Oel ausziehen (4.5 g), das offenbar *o*-Hydroxylaminodiäthylbenzacetal<sup>3)</sup> enthielt, denn es reducirte Fehling'sche Lösung und gab unter der Einwirkung verdünnter Säuren Anthranil. Natronlauge färbte die wässrige Suspension des Oeles zuerst orange und schien etwas aufzunehmen, sehr bald aber verblasste die Flüssigkeit zu hellgelb und trübte sich.

*Reduction des o*-Nitrobenzaldehyds,



3 g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden in 60 ccm käuflichem Aether gelöst, mit 3 g amalgamirtem Aluminium und dann auf ein Mal mit 3 ccm Wasser versetzt; die sofort eintretende Reaction liess sich durch Kühlung mit fliessendem Wasser mässigen. Nach 15 Minuten wurden die Reductionsproducte auf die im vorigen Versuch angegebene Weise isolirt. Dass sie *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd — wenn auch nur in

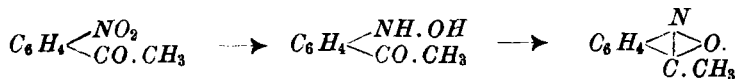
sehr geringer Menge — enthielten, geht wohl zur Genüge daraus hervor, dass ihre wässrige Lösung Fehling's Reagens schon in der Kälte reducirt und auf Zusatz verdünnter Salzsäure unter gleichzeitiger Trübung intensiven Antranilgeruch annahm. Da die wässrige, vom Oel abfiltrirte Lösung schon an und für sich ganz schwach nach Antranil roch, so wurde sie, damit jeder Zweifel an der Realisirbarkeit der Reaction



ausgeschlossen werde, zuerst durch Ausschütteln mit ganz wenig Aether von den geringen, schon direct in den Reductionsproducten enthaltenen Antranilmengen befreit und, nachdem der gelöste Aether möglichst rasch durch einen Luftstrom entfernt war, mit Salzsäure versetzt; diese bewirkte, dass die klare und geruchlose Flüssigkeit sich milchig trübte und intensiven Antranilgeruch annahm.

Diazoniumchlorid fällte ein gelbes, harziges Product (offenbar ein Phenylazohydroxyanilid), welches sich trotz Eiskühlung rasch unter Gasentwicklung zersetzte.

*Reduction von o-Nitroacetophenon,*



H. Wislicenus<sup>1)</sup> hat bereits festgestellt, dass dieser Stoff durch Aluminiumamalgam in ein Fehling's Lösung reducirendes und leicht beim Erhitzen Wasser abspaltendes Oel verwandelt wird, welches er mit Recht für ein Hydroxylaminderivat erklärt. Seine mit allem Vorbehalt ausgesprochene Vermuthung, dass das Reductionsproduct ein o-Hydroxylaminophenylmethylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH(OH)} \\ \text{CH(OH).CH}_3 \end{array}$  ist, und dass dieses durch Erhitzen in Wasser und das Ringsystem,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{O} \\ \text{CH.CH}_3 \end{array}$  zerlegt wird, hat sich als irrtümlich erwiesen.

Wir reducirten die ätherische Lösung von 5 g im Vacuum destillirtem o-Nitroacetophenon mit 5 g amalgamirtem Aluminium und 5 cem Wasser, fügten aber von Letzterem zunächst nur zwei Fünftel hinzu. Der Aether kam rasch in's Sieden, und das Aluminium bedeckte sich

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 54, 58 [1896]. Die ausgezeichnete Reductionsmethode von H. Wislicenus hat sich gerade im vorliegenden Fall als besonders geeignet erwiesen.

mit einem braunrothen, später wieder verschwindenden Ueberzug<sup>1)</sup>; nach 6 Minuten erfolgte die Zugabe der übrigen 3 ccm Wasser. Nachdem die Reaction noch 20 Minuten lang angedauert hatte, wurde das Reductionsproduct in früher angegebener Weise isolirt. Es bildete ein braunes, an den Rändern Spuren von Krystallen zeigendes, aber nicht zum Erstarren zu bringendes Oel. Bei kräftigem Durchschütteln mit Wasser entstand eine nach der Filtration durch ein genässtes Filter ganz klare Lösung, welche sich an der Luft bald trübte und folgendes Verhalten zeigte:

1. Natronlauge erzeugt eine rothe Färbung; diese verblasst bald zu hellgelb, indem die Flüssigkeit sich allmählich trübt — wie man deutlich sieht, unter der Mitwirkung des Luftsauerstoffs.

2. Fehling's Reagens wird schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kupferoxydul reducirt.

3. Benzaldehyd verwandelt die klare Lösung, besonders wenn man kurze Zeit erwärmt und wieder abkühlt, in eine Emulsion (charakteristisch für Arylhydroxylamine); ein Blindversuch zeigte, dass der Aldehyd und nicht etwa der Luftsauerstoff die Erscheinung hervorrief.

4. Diazoniumchlorid erzeugte einen röthlich-gelben, klebrigen, trotz Eiskühlung sich rasch unter Gasentwicklung zersetzenden Niederschlag.

5. Ein Tropfen verdünnter Salzsäure bewirkte sofort starke, wolkenartige Trübung und intensiven Geruch nach Methylantranil.

Da der sichere Nachweis dieses Körpers von theoretischer Bedeutung ist, wurden 2 g des rohen, nicht oder doch kaum merkbar nach Methylantranil riechenden Reductionsproducts nach Zusatz von 50 ccm halbnormaler Schwefelsäure im Dampfstrom destillirt. Dabei gingen 1.2 g einer öligen, nur Spuren von Krystallansatz zeigenden Substanz über, welche intensiv nach Methylantranil roch und in alkoholischer Lösung auf Zusatz von 4 g Sublimat weisse, glänzende Nadeln abschied. Der constant bei 169.5° (Bad 160°) liegende Schmelzpunkt und der directe Vergleich mit einem Controllpräparat<sup>2)</sup> bewiesen, dass die Nadeln reines Methylantranil-Quecksilberchlorid waren; im ganzen konnten 3.43 g — entsprechend 0.85 g Methylantranil — isolirt werden. Ausserdem wurden *o*-Aminoacetophenon und unangegriffenes Nitroacetophenon nachgewiesen.

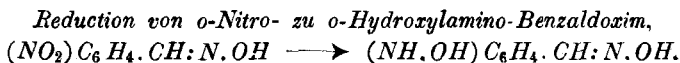
Die Reduction von *o*-Nitrobenzophenon zu *o*-Hydroxylaminobenzophenon ist uns ebensowenig wie die entsprechende Reduction

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 54, 58 [1896].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1617 [1903].

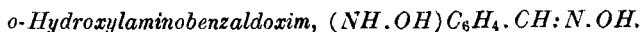
des Dichlor-*o*-nitrobenzaldehyds gelungen — vielleicht weil wir bisher nicht die erforderlichen Bedingungen getroffen haben.

### Nachträge zu früheren Mittheilungen über Anthranil.



Die von Bamberger und Demuth<sup>1)</sup> empfohlene Methode haben wir so vervollkommenet, dass sie nahezu theoretische Ausbeute liefert:

Die Lösung von 7.5 g Nitrobenzaldoxim in 150 ccm Aether wird mit einer Lösung von 4.5 g Salmiak in 300 ccm Wasser und dann unter andauerndem, kräftigem Schütteln innerhalb 7 Minuten mit 13 g Zinkstaub in 7 Portionen versetzt; durch zeitweises Einstellen in Eiswasser hält man die Temperatur constant auf 14—15°. Nach beendetem Zinkzusatz wird noch bei der gleichen Temperatur 13 Minuten weiter geschüttelt, dann der Zinkhydroxydschlamm abgesaugt und sowohl Niederschlag wie Filtrat erschöpfend mit Aether ausgezogen. Das getrocknete und auf etwa 20 ccm eingeengte Extract scheidet auf Zugabe von 25—30 ccm Benzol 3.3 g reines *o*-Hydroxylaminobenzaldoxim (Schmp. 120°) ab, während durch wiederholtes Umkrystallisiren des Mutterlaugenrückstands (3.6 g) aus Benzol weitere 0.65 g vom gleichen Reinheitsgrad erhältlich sind. Die Benzolfiltrate werden im Vacuum zur Trockne gebracht, das Hinterbleibende mit wenig Alkohol angerieben und abgesaugt; dabei bleiben auf dem Filter winzige Mengen Krystalle zurück vom Schmp. 185—190° (wohl unreines Azoxybenzaldoxim), während unverändertes Ausgangsmaterial in Lösung geht; im ganzen liessen sich 2.91 g wiedergewinnen. Die Ausbeute an Hydroxylaminobenzaldoxim beträgt demnach 94 pCt. der berechneten. *o*-Aminobenzaldoxim oder Anthranil waren nicht nachweisbar.



Bamberger und Demuth<sup>2)</sup> hatten seiner Zeit »weitere Beweise für die Hydroxylaminatur« dieses Körpers (die in der Anthranilfrage von theoretischer Bedeutung sind) in Aussicht gestellt; ein solcher Beweis liegt z. B. in dem Verhalten gegen Sauerstoff:

Ein in bekannter Weise gereinigter Luftstrom passirte 10 Wochen lang (pro Tag etwa 8 Stunden) zunächst 40 ccm Wasser mit 2 g

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 4027 [1901]. 10 g Nitrobenzaldoxim ergaben nach dieser Methode (Dauer des Zinkeintragens 10 Min., nachheriges Schütteln 2 Min.) an reinen Substanzen ausser 1.5 g wiedergewonnenem Ausgangsmaterial: 3.5 g Hydroxylamino-, 0.55 g Azoxy-, 0.3 g Amino-Benzaldoxim und 0.15 g Anthranil.

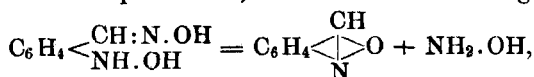
<sup>2)</sup> *ibid.* 34, 4027 [1901].

suspendirtem *o*-Hydroxylaminobenzaldoxim und dann zwei mit wässriger Sublimatlösung beschickte Waschflaschen. Nach der angegebenen Zeit war die Hydroxylaminverbindung vollständig zu *o*-Azoxybenzaldoxim,  $(HO.N:CH.C_6H_4)_2N_2O$ , oxydirt (Fehling's Lösung wurde nicht mehr reducirt) und in den Vorlagen 0.82 g Anthranil-Quecksilberchlorid in fast reinem Zustande (Schmp. 174°) abgeschieden; das Filtrat der Vorlagen ergab, unter Zusatz von Chlorkalium der Dampfdestillation unterworfen, weitere 0.11 g Anthranil.

Das abgesaugte und ausgewaschene Azoxybenzaldoxim wog 1.1 g, war aber noch durch geringe Mengen mittels Salzsäure leicht entfernbaren *o*-Aminobenzaldoxims verunreinigt; vom reinen, bei 210.5—211° schmelzenden Präparat sind 0.96 g isolirt worden — ungerechnet 0.3 g (rein 0.24 g) aus dem wässrigen Filtrat jener 1.1 g hinzukommende.

Der Ertrag aus 2 g Hydroxylaminobenzaldoxim betrug also 1.2 g reines Azoxybenzaldoxim und 0.35 g reines Anthranil, nebst etwas *o*-Aminobenzaldoxim. Die Fähigkeit, durch Luftsauerstoff zu Azoxykörpern oxydirt zu werden, ist bekanntlich eine Eigenthümlichkeit der Aryl-Hydroxylamine, welche sie mit keiner anderen Körperklasse theilen. —

*o*-Hydroxylaminobenzaldoxim wird durch verdünnte Säure sehr leicht in Anthranil und Hydroxylamin zerlegt<sup>1)</sup>; diese Reaction vollzieht sich aber nicht quantitativ<sup>2)</sup> im Sinne der Gleichung



sondern es entstehen, wie schon Bamberger und Demuth vermuthungsweise geäußert haben, gleichzeitig sehr kleine Mengen von *o*-Azoxybenzaldoxim; es wurde von Dr. Demuth in reinem Zustande isolirt und durch seinen Schmelzpunkt, sowie andere Eigenschaften identificirt; der Luftsauerstoff ist zu seiner Bildung aus Hydroxylaminobenzaldoxim nicht erforderlich. Ausserdem waren winzige Mengen *o*-Aminobenzaldoxim durch ihre Reactionen nachweisbar.

Frühere Bemerkungen<sup>3)</sup> über die

*Beziehungen von Anthranil und »Acylanthranilen«<sup>4)</sup> zur Anthranilsäure* können jetzt durch folgende Einzelangaben vervollständigt werden:

<sup>1)</sup> *ibid.* 4026.

<sup>2)</sup> Buhlmann und Einhorn, diese Berichte 34, 3791 [1901]. Diese haben allerdings verdünnte Schwefelsäure, wir verdünnte Salzsäure benutzt; doch dürfte dies kaum wesentlich sein.

<sup>3)</sup> *ibid.* 36, 822 [1903].

<sup>4)</sup> Besser als »Acylisoanthranile« zu bezeichnen. S. l. c. S. 829.

1 g Anthranil und 1.87 g »Benzoylanthranil«<sup>1)</sup> blieben auf kochendem Wasserbade unter Rückfluss mit je 20 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol 45 Minuten lang in Berührung; nach dem Erkalten wurden die Lösungen zunächst bei Gegenwart von je 10 ccm doppelt-normaler Natronlauge, dann nach dem Uebersäuern mit Essigsäure erschöpfend ausgeäthert.

Vom Anthranil wurden 0.9 g in reinem Zustande wiedergewonnen; Säuren — ob Anthranilsäure, ist fraglich — waren nur in winziger Menge nachweisbar.

Das Benzoylanthranil — zu 0.85 g unverändert — lieferte 1 g Benzoylanthranilsäure (Schmp. 177—178°).

In gleichartiger Weise wurden 1 g Anthranil und 1.25 g »Acetantranil« mit je 30 ccm Wasser 20 Minuten lang erwärmt und dabei 0.9 g Anthranil (nicht begleitet von Säuren) zurückgewonnen, während das »Acetantranil« 1.23 g reine, bei 185° schmelzende Acetantranilsäure ergab.

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

#### 610. C. Harries: Ueber Oxydation des $\beta$ -Oxypropionacetals.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 26. October vom Verfasser.)

In der Sitzung der Deutschen chemischen Gesellschaft am 26. October ist über eine Untersuchung des Hrn. Claisen<sup>2)</sup> referirt worden, welche die Darstellung des  $\beta$ -Oxyacroleins, bezw. des Malondialdehyds behandelt. Seit einiger Zeit beschäftige ich mich in gleicher Richtung, bin aber leider augenblicklich durch andere Arbeiten derart abgezogen, dass ich vorläufig an eine Durchführung meiner Untersuchung nicht denken kann. Ich sehe mich nun genöthigt, im Hinblick auf die erwähnte Publication, um mir für später das Recht der Weiterarbeit auf diesem Gebiete zu sichern, die bisherigen Ergebnisse in nicht abgeschlossener Form zu veröffentlichen.

Ich habe gezeigt, dass Methylalkohol durch Ozon in Formaldehyd übergeführt wird<sup>3)</sup>; hiernach sollte das  $\beta$ -Oxypropionacetal von

<sup>1)</sup> Das bei der Gelegenheit ebullioskopisch in Aceton bestimmte Molekulargewicht entspricht der einfachen Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} N.CO C_6H_5 \\ \langle \rangle \\ CO \end{matrix}$

Ber. M 223. Gef. M 201, 209, 211.

<sup>2)</sup> Vgl. S. 3664 ff. dieses Heftes.

Die Redaction.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 36, 1936 [1903].