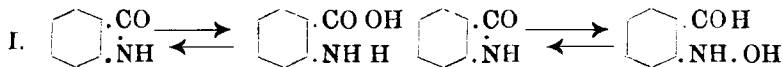


702. Gustav Heller: Zur Geschichte des Anthranils.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen].

(Eingegangen am 1. December 1903.)

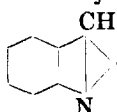
Bei früherer Gelegenheit¹⁾ habe ich den Charakter des Anthranils durch die folgende schematische Darstellung, welche mir dem ganzen Verhalten desselben am besten zu entsprechen schien, zu veranschaulichen gesucht:



Diese Symbole drücken, je nach der Art, wie Wasser addirt oder abgespalten wird, einerseits die Beziehung des Anthranils zur Anthranilsäure, wie sie bereits in der ersten, vom Jahre 1882 datirenden Arbeit über den Gegenstand von P. Friedländer und R. Henriques²⁾ festgestellt wurde, andererseits den leichten Uebergang in Derivate des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds aus.

In der That galt die obige Anthranilformel bis zum Jahre 1895 nach dem Vorschlage von Friedländer als die allgemein angenommene. Inzwischen hatte Eug. Bamberger³⁾ gefunden, dass Phenylhydroxylamin sich mit Benzaldehyd zu einer leicht spaltbaren Verbindung vereinigt, welcher er die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ zuertheilte.

Aus diesem Grunde glaubten P. Friedländer und W. Schreiber⁴⁾ auch das Anthranil in Folge seiner Bildungsweise durch Reduction von *o*-Nitrobenzaldehyd als das Anhydrid des *o*-Hydroxylaminobenz-

aldehyds von der Formel II  auffassen zu müssen. Diese

Ueberlegung leidet aber an verschiedenen Mängeln. Es ist einerseits nicht nothwendig, diese von Bamberger angenommene Verkettung zwischen Hydroxylamin- und Aldehyd-Gruppe für die einfachsten Fälle als nothwendig geltend anzunehmen und entspricht auch, wie er zugeibt⁵⁾, nicht ganz dem chemischen Verhalten des Anthranils, sodass nach obigem Schema das Carbonimidsymbol mit demselben Recht als Anhydridform des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds erscheint, anderentheils aber ist es eine, namentlich für Ringsysteme, welche sich von *o*-di-

¹⁾ Ann. d. Chem. 324, 137 [1902].²⁾ Diese Berichte 15, 2108 [1882].³⁾ Diese Berichte 27, 1556 [1894].⁴⁾ Diese Berichte 28, 1382 [1895].⁵⁾ Diese Berichte 36, 821 [1903].

substituirten Benzolkernen ableiten, in zahlreichen Fällen festgestellte Thatsache, dass die Constitution derartiger Substanzen weniger nach ihrer Bildungsweise, als nach ihrem chemischen Verhalten beurtheilt werden muss; denn die Formel einer Verbindung ist nicht die mit ihren verschiedenen Entstehungsarten in engem Zusammenhange stehende, graphische Darstellung dieser Herleitungen, sondern die Formulirung eines neuen Moleküls, welche die Eigenschaften desselben am besten ausdrückt.

Diesen Gesichtspunkten wird indessen die von Bamberger¹⁾ angestellte eingehende Discussion der Einwände gegen und der Gründe für die von ihm vertheidigte Formel II nicht vollständig gerecht, und es möge deshalb zunächst auf seine Argumente eingegangen werden.

Im ersten Abschnitt der erwähnten Besprechung weist er darauf hin, dass das Additionsproduct von Anthranil und Hydroxylamin von ihm mit Sicherheit als Hydroxylaminobenzaldoxim erkannt worden sei, und dass somit die nach Buhlmann und Einhorn²⁾ dem anderen

Anthranilsymbol entsprechende Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ zurück-

zuweisen sei. Es ist hierzu zu bemerken, dass die von diesen Herren angestellte Ueberlegung nicht ganz ausreichend ist, denn in meinem obigen Schema erscheint der latente basische und Aldehyd-Charakter vollkommen, sogar noch besser als im Symbole II, und es ist die Bamberger'sche Oximformel auch als zu Symbol I gehörig zu betrachten.

Absatz II ist bereits oben besprochen Punkt III ist von mir³⁾ mit Hilfe experimentellen Materials schon erörtert worden. Hr. Bamberger erwidert hierauf, dass die Schwierigkeit der Benzoylirung des Anthranils nicht gegen die Formel II spreche. Ich habe aber früher bereits zugegeben⁴⁾, dass sich der Vorgang mit Hilfe einer Umlagerung erklären lasse, und die sich hierin documentirende Tautomerie ist seitdem von O. Schmidt⁵⁾ als für das Anthranil geltend aufgestellt werden. Es wird später gezeigt werden, dass diese Ansicht nicht mehr begründet ist, und dass für die Verbindung die Annahme einer Tautomerie keine Berechtigung hat.

Bezüglich der an 3. Stelle noch erörterten Bildung der Isatosäure aus Anthranil ist zu bemerken, dass die verhältnissmässig recht complicirte Umsetzung, welche nach Bamberger bei dieser Reaction stattfindet, doch wohl einigermaassen gegen seine Formel spricht.

¹⁾ Diese Berichte 36, 819 [1903].

²⁾ Diese Berichte 34, 3788 [1901].

³⁾ Diese Berichte 36, 2762 [1903].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 324, 135 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 36, 2467 [1903].

Der gleiche Grund gilt auch, ad IV, gegen die Aufspaltung des Anthranils zur Anthranilsäure nach dem Schema von Bamberger.

Punkt V betrifft die refractometrische Untersuchung des Anthranils von R. Anschütz und O. Schmidt¹⁾ einerseits und J. W. Brühl²⁾ andererseits. Es sei hier gleich bemerkt, dass ich nach dem Resultate der letzten Arbeiten genannter Herren³⁾ im Hinblick auf meine später angeführten, experimentellen Ergebnisse die Ansicht für berechtigt halte, dass diese Untersuchungsmethode für den vorliegenden Fall nicht ausschlaggebend sein kann. Das Verhalten einer Substanz ist durch eine Reihe von Eigenschaften bestimmt, für deren Untersuchung der Chemiker zahlreiche, gut durchgearbeitete und in ihrer Interpretirung meist eindeutige Reactionen besitzt, während die refractometrische Untersuchung nur auf wenige physikalische Eigenschaften sich stützt und Resultate giebt, deren Deutung bisher nicht in allen Fällen nach feststehenden Principien erfolgen kann.

Betrachten wir nunmehr die Gründe, welche nach Bamberger von zwingender Beweiskraft für die Richtigkeit der Formel II sind und das andere Symbol ausschliessen.

An erster Stelle weist er auf die enge Beziehung des Oxims des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds zum Anthranil hin, wodurch dieses als Anhydrid jenes Aldehydes erscheine. Dieser Zusammenhang ist von Bamberger in jüngster Zeit in sehr eleganter Weise experimentell bewiesen worden, einerseits durch Ueberführung des *o*-Amidobenzaldehyds durch die Hydroxylaminverbindung hindurch in das Anthranil⁴⁾, andererseits durch Reduction des *o*-Nitrobenzaldehyds⁵⁾, wobei sich die Anwesenheit des Zwischenproductes durch seine Reactionen verräth. Aber aus den oben angeführten Gründen beweist diese Synthese nichts für die Constitution der in Frage stehenden Verbindung; denn eines-theils erscheint das Symbol I als wahres Anhydrid des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds, andererseits sind nur die Reactionen des Anthranils für die Beurtheilung seiner Constitution maassgebend. Dieselbe Betrachtung gilt für den 5. Absatz.

Punkt II erscheint wichtiger; er betrifft die Reduction des *o*-Nitroacetophenons⁶⁾; dieselbe verläuft ganz analog der Reduction des *o*-Nitrobenzaldehyds und liefert eine Verbindung, welche in ihren Eigenschaften manche Aehnlichkeiten mit Anthranil zeigt. Dies ist wohl

¹⁾ Diese Berichte 35, 3472 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 36, 824 [1903].

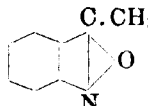
³⁾ O. Schmidt, diese Berichte 36, 2465 [1903]; J. W. Brühl, *ibid.* 36, 3637 [1903].


⁴⁾ Diese Berichte 36, 831 [1903].

⁵⁾ Diese Berichte 36, 3653 [1903].

⁶⁾ R. Camps, Arch. d. Pharm. 240, 423 [1902]; E. Bamberger diese Berichte 36, 1611 [1903].

der hauptsächlichste Grund, welcher Bamberger zur Vertheidigung der Friedländer-Schreiber'schen Anthranilformel bestimmt hat; er glaubt denn auch in seiner Erwiderung auf meine Ankündigung eines isomeren Methylanthranils, dass gerade in der Verschiedenheit

der Eigenschaftsbeziehungen dieser beiden Isomeren  und

 zum Anthranil die constitutionellen Beziehungen aller drei

Stoffe zum Ausdruck kommen werde, und dass mein Methylanthranil nicht die auffallende Aehnlichkeit mit Anthranil zeigen werde, wie die isomere Verbindung. Letztere Ansicht ist aber irrig, und es geht aus den nachfolgenden Daten hervor, dass das *N*-Methylanthranil viel grössere Uebereinstimmung mit dem Anthranil in seinem chemischen Verhalten zeigt und als dessen eigentliches Homologe angesehen werden muss.

Absatz III der Bamberger'schen Begründung seiner Formulirung weist auf die Analogie der Eigenschaften des Benzoxazols von

der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix} CH$ mit Anthranil hin und leitet hieraus die

Berechtigung des einige Aehnlichkeit in der Formulirung zeigenden Symboles II ab. Diese Aehnlichkeit in dem Verhalten der beiden Substanzen ist aber keine sehr grosse, und sie geht kaum über gewisse, allen schwach basischen, bicyclischen Verbindungen gemeinsame Eigenschaften hinaus. Man könnte beispielsweise dann auch einige Analogien zwischen Anthranil und Indol herausfinden, wenn man die bezüglichen Vergleichspunkte näher untersuchen wollte. Darauf ist also für den Constitutionsnachweis kein Gewicht zu legen.

Ad IV wird darauf hingewiesen, dass *o*-Azidobenzaldehyd in Anthranil und das entsprechende Oxim in *N*-Oxyindazol übergeführt werden kann. Letztere Verbindung wird von Bamberger als das Oxim des Anthranils betrachtet. Ist dies der Fall, so liegt kein Grund vor, weshalb nicht die Umformung in folgender Weise geschehen sollte :

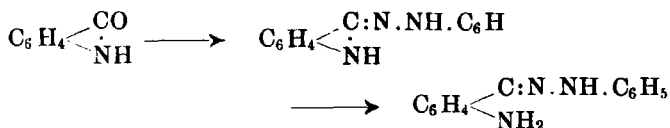


Das Verhalten der Substanz spricht nicht gegen diese Auffassung, und es ist nicht ersichtlich, warum die als Nitroso-*N*-Oxyindazol¹⁾ beschriebene Verbindung nicht das zugehörige Nitrosamin sein soll.

¹⁾ Diese Berichte 35, 1894 [1902].

Somit scheint mir ein zwingender Grund für die Nothwendigkeit der Formel II nicht vorzuliegen. Ich habe dann nach neuen experimentellen Belegen für die Richtigkeit des Symbolos I gesucht und einen Beweis für das Vorhandensein der Ketongruppe im Anthranil, sowie auch für das der Imidogruppe gefunden.

O. Buhlmann und A. Einhorn¹⁾ haben bereits die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anthranil in Gegenwart von Eisessig geprüft und dabei ein Additionsproduct erhalten, welches beim Kochen mit Eisessig oder bei trockner Destillation in das Hydrazon des *o*-Amidobenzaldehyds übergeht. Letztere Verbindung entsteht aber auch allmählig, wenn man Anthranil und Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur stehen lässt, und es folgt hieraus unmittelbar das Vorhandensein der Ketongruppe. Die Reaction verläuft offenbar in folgender Art:



Die Anwesenheit der Imidogruppe im Anthranil folgt daraus, dass sich dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur methylieren lässt, wobei also von einer Umlagerung nicht wohl die Rede sein kann. Friedländer hat bereits versucht, die Alkylierung auszuführen ohne indess zum Ziele zu kommen. Die durch das Dimethylsulfat bereicherte Methylierungsmethode gestattet, auch diese Lücke auszufüllen, und das

resultirende, einheitliche *N*-Methylantranil $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{N.CH}_3 \end{array}$ ist nun das wahre Homologe des Anthranils und in den wesentlichsten Eigenschaften das Abbild der Grundsubstanz, womit auch für diese die Formel I als die einzig mögliche sich erweist. Sie ist es um so mehr, da keine einzige Reaction bekannt ist, welche besser mit dem anderen Anthranilsymbol zu vereinbaren wäre; damit ist auch die Tautomerie des Moleküls von der Hand zu weisen.

Als charakteristisch für das Anthranil sei zunächst noch eine Verbindung erwähnt, welche beim Zusammengeben seiner salzsauren Lösung mit Zinntetrachlorid in concentrirter Salzsäure als weisses Krystallpulver erhalten wird. In dieser Substanz ist die Base als salzsaures Salz enthalten und das Molekül zerfällt infolgedessen wieder sehr leicht.

Noch nicht untersucht ist die Eigenschaft des Anthranils, complexe Verbindungen zu bilden. Friedländer erwähnt schon die Neigung desselben, beim längeren Stehen zu verharzen. Man kann ferner die

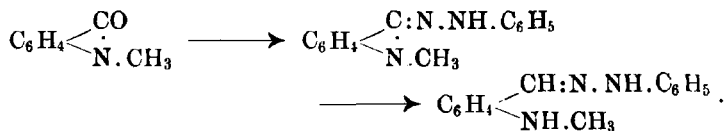
¹⁾ *ibid.* 34, 3792 [1901].

Bildung hochmolekularer, schwer löslicher und infolgedessen schwierig charakterisierbarer Substanzen bei der Einwirkung der Chloride des Phosphors beobachten.

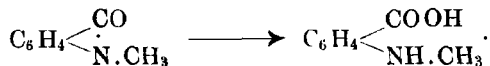
Eine wohlcharakterisirte dimolekulare Verbindung entsteht nun bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Anthranil. Die Reaction erfolgt in der Art, dass zwei Moleküle Anthranil sich ohne Wasserabspaltung condensiren und eine Benzolsulfogruppe aufnehmen unter Austritt von Chlorwasserstoffsäure.

Die Methylierung des Anthranils erfolgt, wie schon erwähnt, mit Dimethylsulfat, und die in nachstehend beschriebener Weise gereinigte Verbindung bildet ein schwach gelbes Oel. Eine Bildung von isomeren Producten findet nicht statt. Wie das Anthranil, geht die methyilirte Base mit Zinntetrachlorid eine Doppelverbindung ein; sie bildet ferner eine normal zusammengesetzte Sublimatverbindung.

Auch gegen Phenylhydrazin verhält sich das Methylierungsproduct dem Anthranil durchaus correspondirend, indem ebenfalls neben der Condensation die Fixirung von zwei Wasserstoffatomen stattfindet. Damit ergibt sich die Deutung des Processes naturgemäss als folgende:



Während nach dieser Reaction der viergliedrige Ring die gleiche leichte Aufspaltbarkeit wie der des Anthranils zu haben scheint, erweist sich das System bei anderen Reactionen als wesentlich beständiger. Die methyilirte Base wird durch kochendes Alkali nicht verändert, sondern erst das Schmelzen mit Alkali spaltet den Ring auf, unter Bildung von Methylanthranilsäure:



Auch gegen Reductionsmittel ist das Methylanthranil beständig.

Während die nichtmethyilirte Base durch Eisenvitriol und Ammoniak zum *o*-Aminobenzaldehyd reducirt wird, bleibt unter denselben Bedingungen das Methylanthranil unverändert; stärkere Wasserstoff zuführende Agentien sind entweder ohne Einwirkung, oder sie rufen Verharzung hervor.

Auffallend könnte noch das Auftreten der Färbung bei der Methylierung des farblosen Anthranils erscheinen; die Farbe ist anscheinend der Substanz eigenthümlich, denn auch das reinste, völlig farblose Zinn-doppelsalz scheidet beim Freimachen der Base dieselbe stets als schwach gelbes Oel ab. Die gleiche Erscheinung zeigt sich auch beim

Indol, welches durch den Anschluss der Methylgruppe an den Stickstoff in der gleichen Weise gefärbt wird; auch das *N*-Methylisatin scheint eine lebhaftere Färbung zu besitzen als die nichtalkylierte Substanz. Fälle ähnlicher Art hat J. v. Braun¹⁾ beobachtet, der auch mit der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt ist.

Zur Nomenclatur mache ich den Vorschlag, den Namen Methylanthranil für das von mir beschriebene Präparat zu belassen, während die isomere Verbindung als Methylanthroxin zu bezeichnen wäre.

Anthranil²⁾ und Phenylhydrazin.

Die Agentien, in gleichen Gewichtsmengen zusammengebracht, mischen sich ohne sichtbare Reaction, und erst nach etwa 12-stündigem Stehen beginnt das Reactionsproduct sich in reiner Form auszuscheiden. Nach mehreren Tagen wurde mit Aether verdünnt und filtrirt. Die Substanz zeigt den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des *o*-Amidobenzaldehyd-phenylhydrazons. Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Zusammenbringen der wässrigen Lösungen beider Substanzen nach einiger Zeit. Für die Analyse wurde die Substanz aus Toluol umkrystallisirt.

0.075 g Subst.: 13.6 ccm N (17.5°, 732 mm).

$C_{13}H_{13}N_3$. Ber. N 19.9. Gef. N 20.2.

Anthranil und Zinntetrachlorid.

Beide Substanzen wurden in concentrirter Salzsäure gelöst und zusammengegeben, worauf sich sofort die Doppelverbindung in farblosen Krystallkörnern ausschied. Sie ist nicht ganz schwer löslich in concentrirter Salzsäure und wird schon von verdünnter Säure gespalten. Für die Analyse wurde sie auf gehärtetem Filter abgesogen, mit concentrirter Salzsäure nachgewaschen, unter einer Glasglocke neben Aetzkali und concentrirter Schwefelsäure getrocknet und dann sofort analysirt. Im Vacuumexsiccator tritt bereits Zersetzung ein. Das Product färbt sich gegen 195° röthlich und zersetzt sich bei 243°.

0.3227 g Subst.: 14 ccm N (19°, 744 mm). — 0.1851 g Subst.: 0.0482 g SuO_2 .

$C_{14}H_{12}N_2O_2Cl_6Sn$. Ber. N 4.9, Sn 20.8.

Gef. » 4.9, » 20.4.

Anthranil und Benzolsulfochlorid.

Anthranil wird in Mengen von je $\frac{1}{2}$ g mit dem doppelten Gewicht Benzolsulfochlorid 1 Stunde auf 150° erhitzt. Die Masse färbt sich

¹⁾ Diese Berichte **36**, 3520 [1903].

²⁾ Für die Ueberlassung beträchtlicher Mengen des zur Darstellung des Anthranils nöthigen *o*-Nitrobenzaldehyds bin ich der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. zu vielem Danke verpflichtet.

dabei nur schwach bräunlich und scheidet manchmal schon in der Hitze die Verbindung theilweise krystallisirt ab. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten mit Alkohol verrieben, wobei die Substanz als weisses Krystallpulver erhalten wurde. Dasselbe ist schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht in warmem Benzol, sehr leicht in Chloroform und Aceton. Die Verbindung krystallisirt aus Benzol, besonders auf Zusatz von Ligroin, in mikroskopischen Nadelchen vom Schmp. 211—212°.

0.175 g Sbst.: 0.0574 g H₂O, 0.4065 g CO₂. — 0.1522 g Sbst.: 10.2 ccm N (739 mm, 16.5°). — 0.1862 g Sbst.: 0.1149 g BaSO₄.

C₂₀H₁₄N₂O₄S. Ber. C 63.48, H 3.7, N 7.4, S 8.46.

Gef. » 63.35, » 3.64, » 7.57, » 8.47.

0.239 g Sbst. in 20.1 g Benzol gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.082°.

Mol.-Gew. Ber. 378. Gef. 377.

Benzolsulfodianthranil löst sich beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Natronlauge auf, und nach Zusatz von Säure fällt die aufgespaltene Substanz aus. Dieselbe ist schwer löslich in Chloroform, leichter in heissem Alkohol, auf Zugabe von Wasser bis zur Trübung erfolgt allmählich Krystallisation der Säure in mikroskopischen Nadelchen. Schmp. 223°.

Anthranil und Dimethylsulfat.

Die Herstellung eines reinen Methylierungsproductes ist an die folgende Darstellungsmethode gebunden. 20 g Anthranil blieben mit 60 g Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur so lange stehen (4—5 Tage), bis eine mit der doppelten Menge Wasser versetzte Probe, welche zur Zersetzung überschüssigen Dimethylsulfats schwach erwärmt wurde, in der Kälte völlig klar blieb. Es wurde nun die ganze Masse in derselben Weise aufgearbeitet, dann Wasserdampf durchgeleitet, um Spuren von stark riechenden Substanzen zu entfernen, — eine isomere Methylverbindung ging nicht über, — mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und das gebildete Methylantranil mit Dampf abdestillirt; man unterbricht letztere Manipulation, sobald das Destilliren des Oeles sich verlangsamt, da sonst andere Verbindungen, anscheinend polymerer Art, mit übergehen. Mit Aether extrahirt, hinterblieben 10.2 g Methylantranil. Die mit Wasserdampf behandelte Flüssigkeit ist schwach dunkel gefärbt und enthält höhere Methylierungsproducte. Eine krystallisirte Substanz konnte daraus bisher nicht gewonnen werden. Man reinigt das Methylantranil zweckmässig so, dass man seine salzsaure Lösung mit der berechneten Menge Zinntetrachlorid in concentrirter Salzsäure versetzt, aus der Doppelverbindung die Base mit Alkali in Freiheit setzt und im Vacuum destillirt. (In der zinnhaltigen

Mutterlauge ist keine isomere Verbindung, wie sich bei der diesbezüglichen Untersuchung ergab.) Indessen treten auch hierbei anscheinend immer wieder Spuren von Polymerisationsproducten auf. Absolut rein lässt sie sich nur, allerdings unter Verlusten, so darstellen, dass das aus der Zinnverbindung regenerirte Product in der nachstehend beschriebenen Weise mit Sublimat combinirt, und daraus die leicht dissociirende Base mit niedrig siedenden Lösungsmitteln, welche dann wieder im Vacuum verdampft werden müssen, extrahirt wird.

Die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich aus der Analyse des Quecksilberchloridderivates. Sie ist monomolekular.

0.1936 g Sbst. in 23.6 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.293°. — 0.355 g Sbst. in 23.6 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.54°.

Mol.-Gew. Ber. 133. Gef. 140, 139.

Methylantranil erstarrt ebenso wenig als Antranil im Kältegemisch; der Geruch ist ebenfalls sehr ähnlich, etwas mehr terpenartig. Mit Wasserdampf ist die Base nach obiger Beschreibung flüchtig. Sie siedet gegen 245°, aber anscheinend nicht ohne Veränderung. Ein Uebergang in Indoxyl oder Indigo beim Erhitzen konnte nicht bemerkt werden. Als Siedepunkt im Vacuum bei 40 mm Druck wurde 162° (corr.) beobachtet. Mit Lösungsmitteln, auch Ligroin, ist sie mischbar. Die Basicität ist grösser als beim Antranil, denn die Verbindung wird von mässig verdünnten Säuren (Salzsäure 1 : 3) noch gelöst. Die Salze sind meist leicht löslich und nicht alle krystallisirbar. Das salzsaure Salz kann in fester Form erhalten werden, wenn man die Zinnchloriddoppelverbindung mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat im Vacuumexsiccator verdampft. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und liess sich nicht umkrystallisieren. Gegen 155° färbte es sich röthlich und schmolz gegen 160° unter Aufschwellen.

Die salzsaure Lösung der Base giebt auf Zusatz von Ferrocyannwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag, welcher beim Kochen dissociirt und sich theilweise zersetzt. Ferricyanwasserstoffsäure bewirkt Dunkelrothfärbung und Abscheidung eines amorphen Niederschlages und dunkelgefärbter Krystalle. Rhodanwasserstoffsäure giebt erst Trübung und dann Absonderung farbloser Nadeln.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base sofort in schwach gelben, farrenartigen Aggregaten aus. Schmp. 199—200° unter Zersetzung und Aufschäumen.

0.1305 g Sbst.: 0.0359 g Pt. — 0.1772 g Sbst.: 0.0487 g Pt.

$(C_8H_7NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. Pt 27.36. Gef. Pt 27.50, 27.49.

Das Golddoppelsalz ist ebenfalls schwer löslich und bildet gelbe Krystalle, welche unter dem Mikroskop als flache, verwachsene

Nadeln erscheinen. Umkrystallisiren lässt sich die Verbindung eben so wenig wie die vorige. Schmp. 125—127°.

Am charakteristischsten ist die Combination mit Zinntetrachlorid. Dieselbe fällt auf Zusatz einer Lösung in concentrirter Salzsäure sofort als farbloses Krystallpulver aus, welches sich aus verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisiren lässt und sich daraus beim Erkalten in flächenreichen, kurzen Kryställchen abscheidet. Dasselbe wird auch beim Zusammengeben der salzsauren Basenlösung mit Zinnchlorür nach einiger Zeit erhalten, wobei der Luftsauerstoff oxydirend wirkt. Die Verbindung färbt sich von 215° an langsam gelb und zersetzt sich unter starkem Aufblähen bei 228°.

0.2109 g Sbst.: 8.9 ccm N (23°, 737 mm). — 0.1655 g Sbst.: 6.9 ccm N (18°, 731 mm). — 0.1643 g Sbst.: 0.0402 g SnO₂. — 0.1902 g Sbst.: 0.2689 g AgCl.

C₁₆H₁₆N₂O₂Cl₆Sn. Ber. N 4.66, Sn 19.83, Cl 35.45.
Gef. • 4.60, 4.63, » 19.28, » 34.94.

Charakteristisch, wenn auch leicht löslich, ist die Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid, welche, im Gegensatz zu der gleichen Substanz aus dem Bamberger'schen Methylantranil, die normale Zusammensetzung besitzt. Dieselbe sondert sich bei Zusatz von 2 Theilen Sublimat in ganz concentrirter, heisser, alkoholischer Lösung zu 1 Theil Methylantranil beim Abkühlen in einer Kältemischung in goldgelben langen Nadeln ab. Dieselben dissociiren leichter als die Doppelverbindung des Antranils und lassen sich nicht umkrystallisiren. Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern bei 105° zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich gegen 130° dunkel färbt.

0.3005 g Sbst.: 0.259 g CO₂, 0.057 g H₂O. — 0.2681 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 735 mm).

C₈H₇NO.HgCl₂. Ber. C 23.77, H 1.73, N 3.46.
Gef. » 23.52, » 2.10, » 3.61.

Methylantranil und Phenylhydrazin.

Löst man die Base in der doppelten Menge Alkohol und giebt 1 Theil Phenylhydrazin zu, so beginnt, ohne dass Erwärmung erforderlich ist, nach einigen Stunden die Krystallisation des *o*-Methylamidobenzaldehyd-phenylhydrazons. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel oder aus Ligroïn scheidet sie sich beim Erkalten in langen, ganz schwach gelben Nadeln ab. Die Substanz löst sich in verdünnten Säuren und fällt auf Zusatz von Soda wieder aus. Beim längeren Erhitzen im Wasserbade wird die saure Lösung zersetzt. Schmp. 123—124°.

0.1312 g Sbst.: 0.3587 g CO₂, 0.0788 g H₂O. — 0.136 g Sbst.: 0.3717 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.1068 g Sbst.: 18.25 ccm N (21^o, 739 mm).

C₁₄H₁₅N₃. Ber. C 74.68, H 6.66, N 18.66.

Gef. » 74.56, 74.54, » 6.67, 6.74, » 18.90.

0.1925 g Sbst. in 20.3 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.198^o. — 0.3272 g Sbst. in 20.3 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.838^o.

Mol.-Gew. Ber. 225. Gef. 239, 239.

Aufspaltung mit Alkali.

Dieselbe erfolgt durch Erhitzen mit verdünntem Alkali im Rohr bei 150^o noch nicht. 0.3 g Base wurden mit festem Aetzkali im Reagensglase rückfließend erhitzt, bis die gelbe Farbe des Oeles verschwunden war. Die Schmelze wurde dann in Wasser gelöst und mit Aether extrahirt; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieben, neben anderen, nicht näher charakterisirbaren Substanzen, Spuren von Methylanilin zurück. Die alkalische Lösung, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, schied farblose Krystalle ab, welche sich als Methylantranilsäure erwiesen und mit einem Vergleichspräparat nach Schmelzpunkt, Krystallform und Eigenschaften übereinstimmten. Ausbeute 0.06 g reine, aus Ligroin umkrystallisirte Säure.

703. August Klages und S. Margolinsky: Synthese von Betaïnen aus dialkylirten Aminonitrilen.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

Dialkylirte Aminonitrile, R₂N.CH₂.CN, vereinigen sich mit Jodalkylen zu jodwasserstoffsäuren Salzen R₃N(J).CH₂.CN, die mit feuchtem Silberoxyd quaternäre Basen¹⁾ liefern. Ich habe sie s. Z. als Nitrile der Betaïne R₃N(OH).CH₂.CN bezeichnet. Diesen Namen verdienen die Basen mit Recht, denn sie gehen durch Verseifung unter Verlust von Ammoniak in die Betaïne selbst über.

Die Nitrile der Betaïne sind stark alkalisch reagirende Syrupe. Sie haben die Fähigkeit, Silber in Lösung zu halten, und sind deshalb schwer zu reinigen. Entfernt man das Silber vorsichtig durch Salzsäure, so erhält man Basen, die durch ihr Chlorid verunreinigt sind; wendet man Kohlensäure zur Fällung des Silbers an, so entstehen, neben unlöslichem kohlen-säurem Silber, Carbonate, die sich durch Eindampfen der Lösung im Vacuum gewinnen lassen. Aus diesen

¹⁾ A. Klages, Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 188 [1902].