

37. Otto Schmidt: Zur Kenntniss des *N*-Methyl-*o*-amido-benzaldehyds.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 31. December 1904.)

Vor einiger Zeit hat G. Heller Mittheilungen über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthranil¹⁾ gemacht. Er erhielt bei dieser Reaction einen Körper, den er als Methylanthranil bezeichnete und der isomer sein sollte mit dem Körper, den Bamberger und Elger durch Reduction des *o*-Nitroacetophenons erhalten hatten²⁾. Bald darauf wies Bamberger nach, dass das sogenannte Methylanthranil von Heller nicht die Zusammensetzung eines Methylanthranils hat, dass vielmehr der entstandene Körper ein Gemisch von Monomethyl- und Dimethyl-*o*-Amidobenzaldehyd darstellt³⁾. Die Resultate Bamberger's sind, soweit sie die Methylierungsproducte des Anthranils betreffen, inzwischen von Heller anerkannt worden⁴⁾.

Dass der Heller'sche Körper kein Methylanthranil sein könne, hatte ich schon vor der Veröffentlichung der Bamberger'schen Untersuchungen festgestellt; andere Untersuchungen hinderten mich damals an einer Publication. Die Ueberlegungen, auf Grund deren ich zu der Ansicht kam, das Heller'sche Product könne kein Homologes des Anthranils sein, waren andere als diejenigen, die Bamberger anstellte; sie sind vielleicht von allgemeinerem Interesse.

Ich habe vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht⁵⁾, dass sich das Imidwasserstoffatom der secundären Acylamine in Bezug auf die Siedepunktverhältnisse ähnlich verhält, wie das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe; beim Ersatz desselben durch Methyl tritt ein beträchtlicher Abfall des Siedepunktes ein. Nach dieser Regelmässigkeit musste der Siedepunkt des Heller'schen Körpers beträchtlich niedriger liegen als der des Anthranils, wenn er sich, wie Heller annahm, vom Anthranil durch Ersatz des Imidwasserstoffatoms durch die Methylgruppe abgeleitet hätte.

Allein der Siedepunkt des Heller'schen Körpers lag beträchtlich höher als der des Anthranils:

Anthranil $Kp_{14.5}$ 92°. Heller's Körper $Kp_{17.5}$ 129—131°.

Auch die Bestimmung der Molekularrefraction ergab, dass kein Homologes des Anthranils vorliegen konnte; sie war um mehr

¹⁾ Diese Berichte 36, 4178 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 36, 1611 [1903].

³⁾ Diese Berichte 37, 966 [1904].

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 70, 517 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte 36, 2469 [1903].

als 3 Einheiten höher als die aus Anthranil berechnete. Die Analyse zeigte denn, dass ein Gemisch von viel Monomethyl- und wenig Dimethyl-Amidobenzaldehyd vorlag¹⁾.

Ber. C 71.11, H 6.67, N 10.37 für Monomethylamidobenzaldehyd.

Gef. » 71.45, » 7.25, • 10.32.

Dem freundlichen Entgegenkommen von Hrn. Prof. Bamberger verdanke ich eine Probe von ganz reinem Monomethylamidobenzaldehyd; ich untersuchte diesen Körper wie eine Reihe anderer hierhergehöriger refractometrisch, namentlich mit Rücksicht auf die Kritik, die Brühl den Resultaten meiner physikalisch-chemischen Untersuchungen bei Säureamiden hat zu Theil werden lassen²⁾.

Ich hatte gezeigt³⁾, dass sich die Molekularrefraction des Anthranils aus der nahestehender Säure-Amide und -Imide ableiten lasse, und hatte diese Thatsache als eine Stütze der Lactamformel des Anthranils aufgefasst.

In der oben citirten Abhandlung²⁾ hat Brühl meine thatsächlichen Feststellungen bestätigt, die Schlussfolgerungen aber bestritten. Er bestreitet die Richtigkeit meines Verfahrens, die Molekularrefraction des Anthranils aus der des Formanilides bezw. Phenylisocyanates abzuleiten und mit Hülfe des für die Carbonylgruppe in den Formylaminen gefundenen Werthes zu bestimmen. Brühl zieht aus dem abnormen refractometrischen Verhalten des β -Amidocrotonsäureesters und der von mir untersuchten Anthranilsäureester den Schluss, dass dem Stickstoffatome in der folgenden Gruppierung:

$$\begin{array}{c} \text{C. CO} \\ \vdots \\ \text{C. N} \end{array}$$

eine besonders hohe Atomrefraction zukomme. Er leitet daher die Molekularrefraction eines Körpers $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \vdots \\ \text{NH} \end{array}$ nicht, wie ich z. B. vom Formanilid,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{NH} \end{array} \cdot \text{CHO}$, sondern von den Anthranilsäureestern,



ab und kommt zu dem Ergebniss, dass einem Körper von der Constitution $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \vdots \\ \text{NH} \end{array}$ eine weit höhere Molekularrefraction zukommen müsse, als für das Anthranil gefunden wurde.

Ich habe diese Frage nochmals an weiterem Material geprüft und muss die Berechtigung der Brühlschen Ausführungen zugestehen.

¹⁾ Hr. Prof. Bamberger hatte mir in einem Briefwechsel kurz vor Ausführung meiner letzten Analyse freundlichst mitgetheilt, dass er den Heller'schen Körper als methylirten *o*-Amidobenzaldehyd erkannt habe.

²⁾ Diese Berichte 36, 3634 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 36, 2465 [1903].

Die von Brühl herangezogenen Molekularrefractionen der Anthranilsäurederivate hatte ich deshalb nicht zur Ableitung der Molekularrefraction des Anthranils benutzt, weil sie anomal waren, und weil Hand in Hand mit dem anomalen, refractometrischen Verhalten sich bei obigen Verbindungen auch in chemischer Beziehung einige Unregelmässigkeiten zeigten, worauf ich bereits hinwies¹⁾. Ich glaubte, dass die refractometrische Anomalie der Anthranilsäureester und des β -Amidocrotonsäureesters eine allgemeine Eigenschaft der Amidoester sei, die vielleicht auf eine intramolekulare Reaction der Amido- und Carboxalkyl-Gruppe zurückzuführen sei.

Diese Annahme war irrig, denn wie ich inzwischen feststellte, ist die Molekularrefraction des Amidoessigsäureäthylesters normal; andererseits zeigt auch der Methylamidobenzaldehyd, welcher die Configuration $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CO} \\ \text{C} \cdot \text{N} \end{array}$ enthält, aber kein Amidoester ist, eine anomal hohe Molekularrefraction. Auch der Methylanthranilsäuremethylester zeigt, wie die anderen Anthranilsäurederivate, abnorm hohe Molekularrefraction. Die folgende Zusammenstellung zeigt, dass in der That dem Stickstoffatom in der Gruppierung $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CO} \\ \text{C} \cdot \text{N} \end{array}$ allgemeiu eine abnorm hohe Refraction zukommt:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
<i>N</i> -Methyl- <i>o</i> -amidobenzaldehyd \mathfrak{M}_D	43.18	40.47	+ 2.71.
β -Amidocrotonsäureäthylester (Brühl) \mathfrak{M}_D	37.12	35.46	+ 1.66.
Anthranilsäuremethylester \mathfrak{M}_D	43.28	41.78	+ 1.50.
Anthranilsäureäthylester \mathfrak{M}_D	47.65	46.38	+ 1.27.
Formylanthranilsäuremethylester \mathfrak{M}_D	48.15	46.88	+ 1.27.
Methylanthranilsäuremethylester \mathfrak{M}_D	48.66	46.76	+ 1.90.
Dagegen Amidoessigsäureäthylester \mathfrak{M}_D	25.57	25 88	- 0 31.

Das Acetantranil zeigt ebenfalls eine zu hohe Molekularrefraction; ich habe diese Verbindung jedoch in obige Zusammenstellung nicht aufgenommen, weil für diesen Körper, wie Anschütz und Schmidt zeigten, auch noch die Formulirung $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ in Betracht zu ziehen ist²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2482 [1903]. Die dort gemachten Ausführungen über die Dimethylanthranilsäure beruben jedoch auf einem Irrthum. Die Dimethylanthranilsäure ist bereits vor mehr als 10 Jahren von Lauth aus Anthranilsäure durch Methyliren mit Jodmethyl erhalten worden (Compt. rend. 117, II, 581—583), was mir entgangen war.

²⁾ Diese Berichte 35, 3481 [1902].

Die Darstellungsmethoden der untersuchten Körper sind bekannt, und ich beschränke mich daher auf die Mittheilung der zahlenmässigen Ergebnisse:

1. *N*-Methyl *o*-amidobenzaldehyd (von Bamberger):

$$d_4^{11.8} = 1.1092. \quad n_D = 1.62773. \quad \mathfrak{M}_D = 43.177.$$

2. Methylanthranilsäuremethylester Kp_{16} 134—135°.

$$d_4^{12.3} = 1.1348. \quad n_D = 1.58395. \quad \mathfrak{M}_D = 48.658.$$

3. Amidoessigsäureäthylester (2 Mal rectificirt) nach Curtius und Goebel¹⁾ Kp_{18} 56—58°.

$$d_4^{11.8} = 1.0358. \quad n_D = 1.42737. \quad \mathfrak{M}_D = 25.55.$$

$$d_4^{20.0} = 1.0275. \quad n_D = 1.42417. \quad \mathfrak{M}_D = 25.599.$$

$$t = 20^\circ. \quad n_G = 1.42183. \quad n_F = 1.43182. \quad n_G = -.$$

4. Acetantranil Kp_{14} 146—150°. Schmp. 80°.

$$d_4^{73.3} = 1.2034. \quad n_D = 1.56862. \quad \mathfrak{M}_D = 43.81.$$

$$\text{Ber. } \mathfrak{M}_D = 43.11. \quad \text{Differenz} + 0.70.$$

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des Acetantranils haben diese Zahlen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit.

38. Heinrich Biltz: Ueber 9.10-Diphenyl-phenanthren.

(Eingeg. am 27. December 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Vor etwa zehn Jahren habe ich die Einwirkung von Benzol auf Chloral unter Mitwirkung von Aluminiumchlorid eingehend studirt und über die zahlreichen, dabei entstehenden Stoffe in diesen Berichten²⁾ und in den Annalen der Chemie³⁾ Mittheilungen veröffentlicht. Aus den Mutterlaugen war damals ein Kohlenwasserstoff herausgearbeitet worden, der bei 233° (235° am kurzen Thermometer) schmolz und nach Analyse und Molekelgewichtsbestimmung der Formel $C_{26}H_{18}$ entsprach. Da von ihm bei jedem Versuche aus 60 g Chloral und 1000 g Benzol kaum 0.1 g gewonnen werden konnten, zur Untersuchung also nur eine geringe Masse vorlag, gelang es nicht, ihn aufzuklären; nur wurde festgestellt, dass er sich leicht zu einem Stoffe

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 37, 159 [1888].

²⁾ H. Biltz, diese Berichte 26, 1952 [1893].

³⁾ H. Biltz, Ann. d. Chem. 296, 219 und besonders 256—258 [1897].