

mechanik des Erdöls. Speziell diesen letzteren Problemen sollen meine Arbeiten auch fernerhin gewidmet sein.

Die wertvollen polarimetrisch leeren Erdölmuster verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Dr. Victor Herz, Vorstand des Laboratoriums der Kaiserl. Russ. Techn. Gesellschaft zu Baku. Hierfür sei ihm auch an dieser Stelle mein wärmster Dank ausgesprochen.

## 252. Eug. Bamberger: Neue Beiträge zur Kenntnis des Anthranils.

[XI. Mitteilung über Anthranil von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 6. April 1909).

Nachdem ich bereits im Jahre 1903<sup>1)</sup> die Hoffnung ausgesprochen, daß die Frage nach der Konstitution des Anthranils nun auch von anderer Seite als erledigt betrachtet werde und bald darauf eine anscheinend entgegenstehende Beobachtung von Hrn. Heller als irrtümlich<sup>2)</sup> erkannt hatte, ist kürzlich eine umfangreiche Abhandlung dieses Autors<sup>3)</sup> erschienen, deren Resultat sich folgendermaßen zusammenfassen läßt:

Das Anthranil-Problem ist durch Bamberger nicht gelöst, sondern erst durch meine (Hellers) neueste Arbeit, welche einwandfrei ergibt, daß die von Bamberger vermeintlich bewiesene Anthranil-Formel<sup>4)</sup>  $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagdown \diagup \\ CH \end{matrix} O$  falsch, die Hellersche  $CH \begin{matrix} NH \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{matrix}$  dagegen unzweifelhaft richtig ist.

Ich bedaure, den hartnäckigen Verehrer der Friedländerschen Lactamformel auch diesmal aus seiner Illusion reißen zu müssen, in-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 3648 [1903].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **37**, 976 [1904].

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 145—171 [1908]. Sind im Folgenden nur Seitenzahlen zitiert, so beziehen sie sich stets auf diese Mitteilung von Hrn. Heller.

<sup>4)</sup> Wenn ich öfters von Hellers oder Bambergers Anthranilformel spreche, so geschieht das nur der Kürze wegen. Bekanntlich sind die beiden

Symbole  $C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ \diagdown \diagup \\ CO \end{matrix}$  und  $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagdown \diagup \\ CH \end{matrix} O$  zuerst von Friedländer aufgestellt

worden.

dem ich zeigen werde, daß der theoretische wie der experimentelle<sup>1)</sup> Teil seiner Abhandlung in allen wesentlichen Punkten unzutreffend ist.

Hr. H. beginnt seine neueste Ahandlung mit einem historischen<sup>2)</sup> Exkurs über Anthranil, dessen Beurteilung den Kennern des Gegenstandes überlassen werden darf; ich begnüge mich, auf eine etwas spaßhafte Stelle<sup>3)</sup> hinzuweisen, in der der Verfasser die von ihm<sup>4)</sup> und von mir<sup>5)</sup> ausgeführten Versuche zur Methylierung<sup>6)</sup> des Anthranils beschreibt. Auch möchte ich bei dieser Gelegenheit erwähnen, daß alle Forscher, die seit Erscheinen meiner ersten An-

1) Wird in der folgenden Mitteilung von Bamberger und Lublin besprochen.

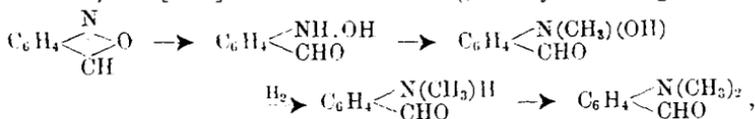
2) Den von Hrn. H. zusammengestellten Zitate wären noch folgende hinzuzufügen: Bredt und Hof, diese Berichte **33**, 29 [1900]; Anschütz, Schmidt und Greifenberg, *ibid.* **35**, 3480 [1902]; Bamberger, *ibid.* **35**, 3893 [1902]; Zineke, *ibid.* **38**, 4117 [1905]; **39**, 1930 [1906]; O. Schmidt, *ibid.* **38**, 200 [1905]; Mohr und Köhler bezw. Geis, *ibid.* **40**, 999 [1907] und **41**, 798 [1908]; Lahr, Journ. f. prakt. Chem. [2] **78**, 185 [1908]. Vielleicht wäre auch diese Berichte **35**, 1887 [1902] zu erwähnen.

3) S. 162.

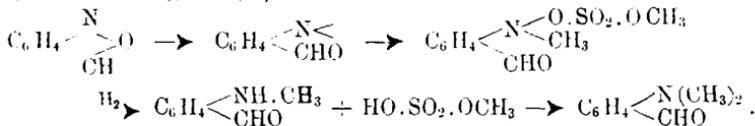
4) Heller, diese Berichte **36**, 4178 [1903].

5) Bamberger, diese Berichte **37**, 966 [1907].

6) Ich habe die Reaktion zwischen Anthranil und Dimethylsulfat (diese Berichte **37**, 970 [1904] summarisch durch folgende Symbole ausgedrückt:



welche, wenn man die Beteiligung des Dimethylsulfats zum Ausdruck bringen will, durch die folgenden, spezielleren zu ersetzen sind:



Die Anwesenheit von Wasser ist nach dieser Auffassungsweise unnötig, was gegenüber Hrn. H. (Journ. f. prakt. Chem. [2] **70**, 516 [1905]) bemerkt sei.

Die Anfangsphase  $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array} \rangle \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CHO} \end{array} \rangle$  fehlt in der ersten

Formulierung (diese Berichte **37**, 970 [1904], da ich mich darüber schon früher hinreichend ausgesprochen habe (diese Berichte **34**, 4019 [1901]) und die dortigen Zitate: ferner **35**, 1887, 3887 [1902] und dortige Zitate: s. auch **34**, 3875 [1901] und **40**, 1896 [1907]; ferner **33**, 3606 [1900] und **34**, 61 [1901].

thranil-Arbeit überhaupt Stellung zu diesem Thema genommen haben, meine Ansicht teilen, nämlich die HHrn.: Brühl<sup>1)</sup>, Freundler<sup>2)</sup>, Carré<sup>3)</sup>, Anschütz und Schroeter<sup>4)</sup>, Zincke<sup>5)</sup>, Einhorn und Buhlmann<sup>6)</sup>, Schroeter<sup>7)</sup>, Reissert<sup>8)</sup>, Laar<sup>9)</sup>, O. Schmidt<sup>10)</sup>.

Das ist besonders bei Anschütz, bei Schmidt und bei Einhorn und Buhlmann von Bedeutung, da diese drei ursprünglich auf Hrn. Hellers Standpunkt standen.

### I. Benzoyl-anthranil und seine Beziehungen zur Anthranilsäure und zur Benzoyl-anthranilsäure<sup>11)</sup>.

»Benzoyl-anthranil« entsteht nur verhältnismäßig schwierig aus Anthranil (beim Erhitzen mit Benzoylchlorid<sup>12)</sup> oder aus diesem in kalter Pyridinlösung<sup>13)</sup>), leichter dagegen durch Benzoylierung von Anthranilsäure in Pyridin<sup>14)</sup>. Ich hatte unter Anführung<sup>15)</sup> einiger von Hrn. Elger ausgeführter Versuche aus dieser Thatsache den Schluß<sup>16)</sup> gezogen, daß »Anthranilsäure in viel engeren Beziehungen zum »Benzoylanthranil« steht als Anthranil, und zugleich die Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 825, 3637, 4294 [1903]; Ztschr. f. phys. Chem. **59**, 507 [1907].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. Chim. (3) t. **31**, 378 [1904].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. Chim. t **33**, 116 [1905]. <sup>4)</sup> Lehrb. (II) X. Aufl., 1905.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **38**, 4117 [1905].

<sup>6)</sup> Diese Berichte **36**, 829 (Note) [1906].

<sup>7)</sup> Diese Berichte **40**, 1612, s. a. 2629 [1907] und Lehrb. der organ. Chem. von Anschütz und Schroeter (II) X. Aufl., 1905.

<sup>8)</sup> Diese Berichte **40**, 2414 [1907].

<sup>9)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **78**, 185 [1908].

<sup>10)</sup> Privatmittel. v. Okt. 1908.

<sup>11)</sup> Dies Kapitel bezieht sich auch auf Formyl- und Acetanthranil.

<sup>12)</sup> Friedländer und Wleugel, diese Berichte **16**, 2229 [1883]; Anschütz und Schmidt, *ibid.* **35**, 4373 [1902]; Heller, *ibid.* **36**, 2766 [1903].

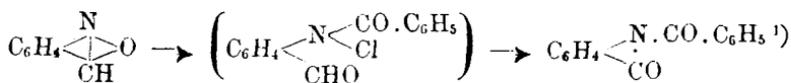
<sup>13)</sup> Bamberger und Elger, diese Berichte **36**, 822 (Note) [1903]; Heller, S. 153, 167 [1908]. Unsere Angabe (diese Berichte **36**, 822 [1903]), daß ein Gemisch von Anthranil, Benzoylchlorid und Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur zum weitaus größten Teil unverändert bleibt und Benzoylanthranil nur *in sehr geringer Menge* entsteht, zitiert Hr. H. (diese Berichte **36**, 2766 [1903]) mit den Worten: »Bamberger hat schon angegeben, daß bei gewöhnlicher Temperatur Benzoylchlorid nicht einwirkt.«

<sup>14)</sup> Heller und Fiesselmann, Ann. d. Chem. **324**, 134 [1902].

<sup>15)</sup> Diese Berichte **36**, 822 [1903]; s. z. S. 3658.

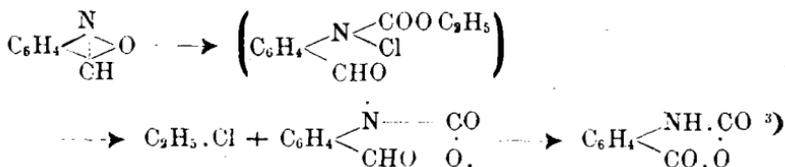
<sup>16)</sup> H. Biltz (diese Berichte **40**, 4801 [1907]) hat offenbar meine Fußnote (diese Berichte **36**, 3649 [1903]) übersehen.

mutung geäußert, daß die Benzoylierung des Anthranils durch die Zeichen:



ausgedrückt werden kann. Das Wesentliche meiner Auffassung lag in der Annahme, daß das sogenannte »Benzoylanthranil« gar kein direktes Substitutionsprodukt des Anthranils ist.

Dieses Erklärungsprinzip habe ich auf den Übergang<sup>2)</sup> des Anthranils in Isatosäureanhydrid übertragen:



<sup>1)</sup> Der bereits früher hinreichend diskutierte Molrest  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \text{CHO} \end{array}$  ist der Kürze halber fortgelassen (s. S. 1648, Note 6).

Auch die Reaktion zwischen Anthranil und Benzolsulfochlorid läßt sich unter der Annahme dieses Molekülfragments deuten, wenn man die (wohl durch anderweitige Erfahrungen gerechtfertigte) Hypothese macht, daß sich zunächst eine Substanz von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{Cl} \\ \text{CHO} \end{array} \end{array}$  bildet, aus der

durch nachträgliche Umlagerung Benzolsulfon-anthranilsäurechlorid entsteht. Siehe G. Schroeter, diese Berichte **40**, 2629 [1907].

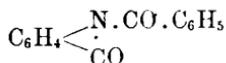
<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 823 [1903].

<sup>3)</sup> s. S. 1648, Note 6. Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf hinweisen, daß für das Isatosäureanhydrid (das sich bekanntlich wie eine schwache Säure verhält) neben der Erdmannschen Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$ , besonders wenn es sich um die Deutung der Salzbildung handelt, noch andere Symbole:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} = \text{C}(\text{OH}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$  und vielleicht auch  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{O} \end{array}$  in Betracht kommen, die meines Wissens bisher nicht in Erwägung gezogen sind.

Dem fertigen Manuskript hinzugesetzter Nachtrag  
(Ende Oktober 1908):

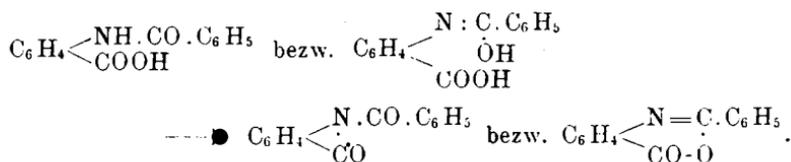
Privatim erfahre ich ganz zufällig, daß E. Mohr auf der Dresdener Naturforscher-Versammlung (s. Ber. der Chemikerzeitung S. 23) bereits die Vermutung äußerte, daß das Isatosäureanhydrid ein Salz von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{Na} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} - \text{O} \end{array}$  oder wahrscheinlicher  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} = \text{C}(\text{ONa}) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{array}$  bildet. Hr. Mohr

Damals (1903) wurde das »Benzoylanthranil« als



formuliert, weil keine Veranlassung vorlag, das von Friedländer und Wleugel<sup>1)</sup> eingeführte und bis vor kurzem auch von anderen<sup>2)</sup> angenommene Symbol durch ein neues zu ersetzen. Es drückte aus, worauf es mir lediglich ankam: daß Anthranil und »Benzoylanthranil« strukturell nicht<sup>3)</sup> analog sind. Leider war mir entgangen, daß die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{cases}$  bereits 1900 von Angeli und Angelico<sup>4)</sup>

für das »Benzoylanthranil« vorgeschlagen war; sie verdeutlicht die nahen Beziehungen zur Benzoylanthranilsäure<sup>5)</sup> ebenso gut, wie die ältere. Eine sichere Entscheidung ist zurzeit unmöglich. In beiden erscheint das »Benzoylanthranil« als Anhydrid der Benzoyl-anthranilsäure:



hatte die Freundlichkeit, mir die Dissertationen seiner Schüler F. Köhler und H. Ulrich (1907 bzw. 1908) zuzusenden, aus denen mit Wahrscheinlichkeit hervorgeht, daß aus Isatensäureanhydrid Salze von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{O}_2\text{NMe}^2)$  isoliert werden können. (S. auch E. Mohr, Verhandl. d. Naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg, IX. Bd., 1907, S. 222.) Aus den mir übersandten Schriften ersah ich auch, daß die Existenz eines Isatensäureanhydridnatriums  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NNa} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} - \text{O} \end{cases}$  bereits von Gräbe und Rostovzeff (diese Berichte **35**, 2749 [1902]) vermutet wurde. Ich selbst halte die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{N} = \text{C}(\text{ONa}) \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{cases}$  (eventuell auch  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{N} - \text{CO} \\ \text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{O} \end{cases}$ ) für wahrscheinlicher.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **16**, 2229 [1883].

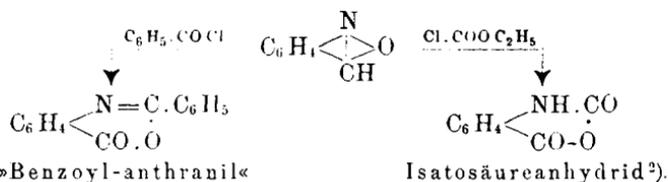
<sup>2)</sup> Anschütz und Schmidt, diese Berichte **35**, 3470 [1903]. Auch Bredt und Hof traten (1900) dafür ein; diese Berichte **33**, 29 [1900].

<sup>3)</sup> Daher besser der Name »Acyl-iso-anthraüle«, diese Berichte **36**, 3657 [1903].

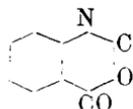
<sup>4)</sup> Gazz. Chim. Ital. **30** (II), 270.

<sup>5)</sup> S. die Zitate diese Berichte **36**, 822 [1903].

Angeli-Angelicos Formel besitzt die mir als Vorzug erscheinende Eigenschaft, die wahrscheinlich bestehende Analogie<sup>1)</sup> zweier Vorgänge (Einwirkung von Anthranil auf Benzoylchlorid einerseits und Chlorkohlensäureester andererseits) zum Ausdruck zu bringen:



Demnach enthielte das Anthranil neben dem sechsgliedrigen einfüngliedrige — Isatosäureanhydrid aber und wahrscheinlich auch »Benzoylanthranil«<sup>3)</sup> zwei sechsgliedrige Ringsysteme



genannten Stoffe ständen also in keinem direkten Zusammenhang mit der Anthranilsäure. Meine heutige Ansicht über das »Benzoylanthranil« weicht von der früheren<sup>4)</sup> nur darin ab, daß die Friedländer-Hellersche Formel, was mir nicht wesentlich scheint, mit

<sup>1)</sup> Daß sich Acylanthranile und Isatosäureanhydrid analog gegen Amine verhalten, haben bereits Anschütz, Schmidt und Greiffenberg (diese Berichte **35**, 3481 [1902]) erkannt: sie haben auch für Acylanthranile die dem Isatosäureanhydrid entsprechende Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}=\text{C}\cdot\text{R} \\ \text{CO}\cdot\text{O} \end{array} \right.$  in Betracht

gezogen, jedoch die ältere  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}\cdot\text{COR} \\ \text{CO} \end{array} \right.$  bevorzugt. Vergl. S. 1654, Note 7.

Zusatz nach Abschluß des Manuskripts: Nachträglich sehe ich, daß sich auch die HHrn. Anschütz und Schroeter bzw. letzterer in ihrem Lehrb. der organ. Chem. (X. Aufl. **1905**, 264) zu Gunsten des Angeli-Angelicoschen Symbols ausgesprochen haben — u. a. auch wegen der Beziehungen der Acylanthranile zu den Chinazolonen (Privatmittel. von Hrn. Schroeter):

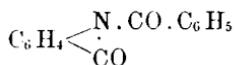


<sup>2)</sup> Über die Formel des Isatosäureanhydrids S. 1650, Note 3.

<sup>3)</sup> Ich sprach damals (diese Berichte **36**, 822 [1903]) von der »sicher erkannten und niemals bezweifelten Konstitution des Benzoylanthranils  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{array} \right.$ ». Hätte ich die Arbeit von Angeli-Angelico gekannt, so würde ich mich anders ausgedrückt haben.

<sup>4)</sup> l. c. S. 823.

der von Angeli vertauscht wird. Zwingende Gründe zu dieser Änderung liegen allerdings auch jetzt nicht vor, da das Symbol



experimentell noch nicht ganz ausgeschlossen ist.

Hr. H. nimmt bei Beurteilung der Beziehungen zwischen Anthranilsäure und »Acylanthranilen« sowie bei Diskussion der letzteren einen anderen Standpunkt ein. Er behauptet<sup>1)</sup>, durch die von ihm in kalter Pyridinlösung bewerkstelligte Darstellung des »Benzoylanthranils« aus Anthranilsäure sei »die Beziehung (des Benzoylanthranils) zur Anthranilsäure aufs bestimmteste bewiesen«. Daß »Beziehungen« vorhanden sind, ist ohne weiteres zuzugeben, existieren doch auch Beziehungen zwischen Anthranilsäure und Benzol. Nur ist aus Hrn. Hellers Versuch — was dieser Autor<sup>2)</sup> unvorsichtiger Weise tut — kein Schluß auf die Formel des »Benzoylanthranils« zu ziehen. Die Überführbarkeit der Anthranilsäure in »Benzoylanthranil« beweist nur, daß letzteres ein Anhydrid der Benzoylanthranilsäure ist (was man längst weiß), sagt aber nichts darüber aus, ob dies Anhydrid der Formel  $C_6H_4 \begin{cases} N \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \end{cases}$  oder

$C_6H_4 \begin{cases} N = \overset{\cdot}{C} \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{O} \end{cases}$  entspricht. Die Hellersche Behauptung<sup>2)</sup>: »durch die Überführbarkeit der Anthranilsäure in Benzoylanthranil werde die Gültigkeit des Symbols  $C_6H_4 \begin{cases} N = \overset{\cdot}{C} \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{O} \end{cases}$  ganz unwahrscheinlich«, ist

ebenso willkürlich, wie die unmittelbar folgende: »das Anthranil ersehe hier (bei der Benzoylierung) in seiner Eigenschaft als Anhydrid der Anthranilsäure«. Bei genauer Überlegung wird Hr. H. finden, daß auch seine Worte<sup>2)</sup>: »die Gültigkeit des Symbols  $C_6H_4 \begin{cases} N = \overset{\cdot}{C} \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \cdot \overset{\cdot}{O} \end{cases}$

ist durch nichts begründet« mit mindestens gleichem Recht auf das von ihm so eifrig verteidigte  $\left( C_6H_4 \begin{cases} N \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \end{cases} \right)$  anwendbar sind (s. S. 1651—1652).

Aus den Beziehungen zwischen »Benzoylanthranil« und Benzoylanthranilsäure kann man über das Formelverhältnis von Anthranil und Anthranilsäure nichts entnehmen. Hr. H. bedenkt nicht, daß Anthranil schwieriger in »Benzoylanthranil« übergeht<sup>3)</sup> als Anthranil-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **324**, 135 [1902]; Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 150 [1908].

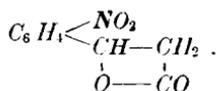
<sup>2)</sup> S. 151.

<sup>3)</sup> S. 153—167.

säure, und daß nach Versuchen von Elger und mir<sup>1)</sup> die Umwandlung von Anthranil in Anthranilsäure sehr viel erheblicheren Widerstand findet, als die von »Benzoylanthranil« in Benzoylanthranilsäure<sup>2)</sup>.

Eine der Forderungen, die man im allgemeinen an eine Säure<sup>3)</sup> stellt und die bei der Benzoyl- und Acetylanthranilsäure<sup>4)</sup> auch erfüllt ist, ist ihre Überführbarkeit in das zugehörige Anhydrid, wofern letzteres existenzfähig oder doch einigermaßen beständig ist. Die Anthranilsäure hat sich bekanntlich diesem Ansinnen bisher hartnäckig widersetzt<sup>4)</sup>

Das »kann aber (nach Hrn. H.) nicht auffallen<sup>5)</sup>, da wir sehen, daß der Bildungsmechanismus viergliedriger Ringe von besonderen Schwingungserscheinungen abhängt, die unter Umständen sehr leicht zum Ringeschluß führen, aber nicht immer auf anderem Wege hervorgerufen werden können. So entsteht zwar nach Einhorn<sup>6)</sup> aus Nitrophenyl- $\beta$ -brompropionsäure durch Soda sehr leicht das Lacton der Nitrophenylmilchsäure.



läßt sich aber nicht aus der Säure darstellen.« Daß in diesen Worten eine petitio principii steckt, scheint Hrn. H. entgangen zu sein; wenn er bereits weiß, daß Anthranil einen viergliedrigen Ring enthält, dann ist jede weitere Diskussion überflüssig.

Zu erwähnen wäre noch, daß — was Hr. Heller anzuführen unterließ — O. Schmidt<sup>7)</sup> im Lauf seiner Untersuchungen das zu-

erst von ihm benutzte Symbol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{N.CO.R} \\ \text{CO} \end{cases}$  mit dem Angelischen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{N=C.R} \\ \text{CO-O} \end{cases}$  vertauschte, und auch G. Schroeter<sup>8)</sup> das

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 3657 [1903].

<sup>2)</sup> s. Note 4.

<sup>3)</sup> Die einzige Säure, die sich nicht in ihr Anhydrid überführen ließ, ist, soviel mir bekannt, die in diesem Sinne schon von E. Erdmann (diese Berichte **32**, 2162 [1899]) angeführte 1.8-Naphtholsulfosäure.

<sup>4)</sup> Anschütz, Schmidt, Greifenberg, diese Berichte **35**, 3476 [1902]; Mohr und Köhler, ibid. **40**, 998 [1907]. Bekanntlich lassen sich Acylanthranile durch kochendes Wasser leicht in Acylanthranilsäuren überführen. S. diese Berichte **16**, 2229 [1883]; **33**, 29 [1900]; **35**, 3584 [1902]; **36**, 3658 [1903].

<sup>5)</sup> S. 156.

<sup>6)</sup> Diese Berichte **16**, 2209 [1883].

<sup>7)</sup> Diese Berichte **35**, 3481 [1902] zusammen mit Anschütz und Greifenberg; s. a. **36**, 2465 [1903]; **38**, 200 [1905]; Ztschr. für phys. Chem. **58**, 535 Note [1907].

<sup>8)</sup> Diese Berichte **40**, 1612 [1907].

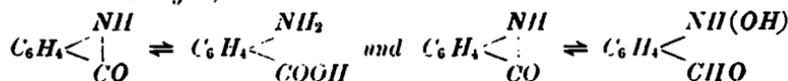
letztere bevorzugt. E. Mohr<sup>1)</sup> ist ebenfalls für diese nach Heller »ganz unwahrscheinliche« Formel eingetreten.

## II. Die »Zwitternatur« des Anthranils.

Nach Hrn. H.<sup>2)</sup> »besitzt das Anthranil eine Zwitternatur«; es sei nicht nur Anthranilsäureanhydrid, sondern »habe zugleich Aldehydcharakter, und zwar leite es sich (nach Bombergers Arbeiten) vom *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd ab. Fragt man sich nun, wird denn nicht ein Symbol diesen beiden Charakteren gerecht, so ergibt sich, daß es das Symbol

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N \\ | \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{array} \right\rangle O$  nicht tut, denn mit Hilfe desselben läßt sich der Übergang in Anthranilsäure nicht leicht erklären. Dagegen ist die Carbonimidformel

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ | \\ CO \end{array} \right\rangle$  mit beiden Beziehungen wohl vereinbar, wie sich aus folgendem Schema ergibt;



Hr. H. hat diese Formeln mit ihren Pfeilstrichen dreimal drucken lassen (in Ann. d. Chem.<sup>3)</sup>, in diesen Berichten<sup>4)</sup> und im Journ. für prakt. Chem.<sup>5)</sup>, und doch sind sie — wenigstens teilweise — ohne Berechtigung. Der Verfasser verwechselt Hypothesen und Tatsachen. Daß Anthranil das Anhydrid des Hydroxylamino-benzaldehyds ist, darf als experimentell festgestellt gelten; daß es zugleich das Anhydrid der Anthranilsäure<sup>6)</sup> ist, ist eine Hypothese und zwar, wie ich zu zeigen suchte, eine gewagte. Das Anthranil verhält sich durchweg als Anhydro-Hydroxylaminobenzaldehyd, also im Sinne<sup>7)</sup>

der Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N \\ | \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{array} \right\rangle O$ ; von »Zwitternatur« braucht — soweit es

sich um die Beziehungen zur Anthranilsäure und zum Hydroxylaminobenzaldehyd handelt — keine Rede zu sein. Ich erinnere daran, daß man nicht nur vergeblich versucht hat, Anthranilsäure in Anthranil überzuführen<sup>7)</sup>, sondern daß auch Wasser auf letzteres

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 799 [1908]; s. a. **40**, 998 [1907].

<sup>2)</sup> S. 151. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **324**, 137 [1902].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **36**, 4178 [1903].

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. **77**, 151 [1908].

<sup>6)</sup> Auch der Übergang in Anthranilsäure ist mit dieser Auffassung wohl vereinbar (vergl. S. 1657 und 1658 dieser Mitteilung).

<sup>7)</sup> Anschütz und Schmidt, diese Berichte **35**, 3476 [1902].

selbst »bei 130°« fast ohne Einwirkung<sup>1)</sup> ist«, und daß sich Anthranil gegen salpetrige Säure nicht als Anhydro-anthranilsäure verhält<sup>2)</sup>).

Der Schlüssel zum Verständnis der Bildungsweise und Reaktionen des Anthranils liegt nach meiner schon in der ersten Anthranil-Arbeit<sup>3)</sup> ausgesprochenen Überzeugung in der Annahme, daß sich das fünfgliedrige Ringsystem leicht unter Bildung des Hydroxylaminobenzaldehyds bezw. des Molekülrestes  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N < \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$  öffnet; daher der »latente« Aldehydcharakter. Ich habe bereits bei Erwähnung der Beziehungen zwischen Arylhydroxylaminen  $Ar.NH(OH)$  und Azidoarylen  $Ar.N_3$  angedeutet<sup>4)</sup>, daß die Hypothese von der Existenz des Molekülrestes<sup>5)</sup>  $Ar.N <$  nicht umgangen werden kann<sup>6)</sup>. Die entsprechende Hypothese des Fragments  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N < \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$  stützt sich beim Anthranil zwar nicht auf eine so breite Versuchsgrundlage wie bei den genannten Körperklassen, ist aber meines Erachtens auch hier

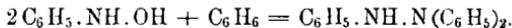
<sup>1)</sup> Friedländer und Henriques, *ibid.* **15**, 2108 [1882]. S. auch die Note **36**, 3648 [1903]. Der einzige Fall, bei dem die Verhältnisse allerdings ähnlich liegen, liegt bei der 1.8-Naphtholsulfosäure vor, s. d. Mitteilung S. 1654, Note 3 u. H. Erdmann, *Ann. d. Chem.* **247**, 344—348.

<sup>2)</sup> S. meine Arbeit im gleichem Heft »Über Diazotierbarkeit der Anthranile etc.«

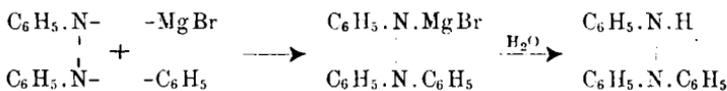
<sup>3)</sup> Diese Berichte **34**, 4019 [1901] und die Zitate S. 1648 Note 6 dieser Mitteilung.

<sup>4)</sup> l. c. **40**, 1896 [1907].

<sup>5)</sup> Ich erinnere bei dieser Gelegenheit an die von M. Busch und Hobein (Diese Berichte **40**, 2099 [1907]) gefundene, interessante Tatsache, daß sich Phenylhydroxylamin und Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von Triphenylhydrazin umsetzen:



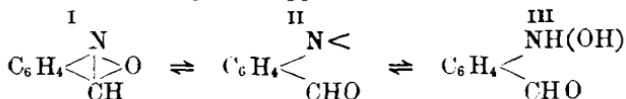
Die Verfasser diskutieren bei der Erklärung dieses Vorgangs zwei Möglichkeiten, von denen keine die experimentelle Prüfung bestanden hat. Mir scheint eine dritte einleuchtender, nach welcher zwei aus Phenylhydroxylamin entstehende Molreste  $C_6H_5.N$ - Phenylmagnesiumbromid additionell aufnehmen:



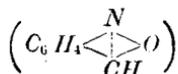
<sup>6)</sup> Vielleicht ist auch Angelis Synthese des Diazobenzols aus Phenylhydroxylamin und Nitroxyl (*Chem. Zentralbl.* **1904**, II 321) auf den Molrest  $C_6H_5.N <$  zurückzuführen:



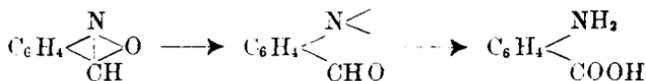
kaum entbehrlich. Ich nehme in einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Anthranillösung ein doppeltes, durch die Zeichen



ausdrückbares Gleichgewicht an, in dem die Konzentration der Stoffe II und III äußerst gering, praktisch gleich null ist. Das Molekülfragment II bekundet sich — nach dieser Auffassungsweise — in der Mehrzahl der bisher bekannten Anthranil-Reaktionen, u. a. auch im Übergang des Anthranils in Anthranilsäure, welcher nach Hrn. H. <sup>1)</sup> »*doch wohl einigermaßen gegen Bambergers Formel*



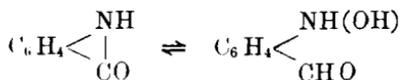
spricht.« Ich habe die höchst einfache Erklärung dieses Vorganges längst <sup>2)</sup> in der Gleichung



gegeben, Hrn. H. aber leider nicht befriedigt, da er noch jetzt <sup>3)</sup>

(1908) behauptet, der Vorgang »läßt sich durch die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{O} \\ \text{CH} \end{array} \right\rangle$  nicht leicht erklären.«

Wenn er das Symbol  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$  mit den Beziehungen des Anthranils zum Hydroxylaminobenzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{NH(OH)} \\ \text{CHO} \end{array} \right\rangle$  für »*sehr wohl vereinbar hält*« und dies durch die Zeichen



ausdrückt, obwohl ihm bekannt ist <sup>4)</sup>, daß nach bisherigen Erfahrungen Lactame bei der Hydrolyse nicht in Hydroxylaminoaldehyde, sondern in Aminocarbonsäuren übergehen,



<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 4179 [1903].

<sup>2)</sup> l. c. **34**, 3874 [1901] und bes. **36**, 824 [1903].

<sup>3)</sup> S. 151. <sup>4)</sup> S. 155.

so trifft ihn der Vorwurf, eine ad hoc gemachte, also zwecklose Hypothese zur Rettung seiner Ansichten herangezogen zu haben. Ich kann selbstredend nicht behaupten, daß die Aufspaltung eines Lactans zu einem Hydroxylaminoaldehyd völlig ausgeschlossen ist, werde aber mit dieser Möglichkeit nur unter dem Zwang bestimmter Tatsachen rechnen; solche liegen beim Anthranil bisher nicht vor.

Nebenbei bemerkt, umgeht Hr. H. bei seinen Erörterungen über die Spaltung der Lactame den Kernpunkt der Sache: es handelt sich nicht um die Festigkeit lactamartiger Ringsysteme, sondern um die Frage, ob bei ihrer Aufspaltung Aminosäuren oder Hydroxylaminoaldehyde entstehen.

### III. Über das dreigliedrige Ringsystem $\text{CH-N}$ des Anthranils.

Hr. H. sagt<sup>1)</sup>: *Die Verkettung zwischen Hydroxylamino- und Aldehydgruppe führt stets in anderen Fällen zu Verbindungen mit der Gruppe  $\text{CH-N}$ . Diese Verflechtung entspricht indessen nicht dem Verhalten des Anthranils, da dasselbe durch Erhitzen mit Säuren den Ring nicht aufspaltet, so daß das Carbonimid-Symbol mit demselben Recht als Anhydridform des o-Hydroxylamino-benzaldehyds erscheint. Man beachte auch den Widerspruch, den die Bambergersche Auffassung in sich trägt. Er sagt einerseits, daß man von einem solchen cyclischen Ringsystem größere Beständigkeit erwarten kann, und nimmt andererseits bei allen Reaktionen die primäre Aufspaltung des Anthranils an.*

Hrn. H. ist hier ein kleiner Irrtum begegnet: er verwechselt mich mit dem Anthranil. Letzteres zeigt allerdings, wenn man will, die Eigenschaft innerer »Widersprüche«, indem es einerseits recht beständig<sup>2)</sup>, andererseits wenig widerstandsfähig<sup>3)</sup> ist. Allein daraus darf man doch wohl mir keinen Vorwurf machen; meine Verfehlung besteht höchstens darin, diese Widersprüche aufgedeckt zu haben, wobei mir noch dazu im Entdecker des Anthranils ein Mitschuldiger zur Seite steht. Vielleicht hätte Hr. H. an den »Widersprüchen« des Anthranils weniger Anstand genommen, wenn er an das Verhalten der Isoxazole, Benzimidazole, Furazane<sup>4)</sup> und anderer fünfgliederiger Ringsysteme gedacht hätte.

<sup>1)</sup> S. 156.

<sup>2)</sup> Gegen Wasser bis 120°, gegen Säuren, gegen Hitze S. 162.

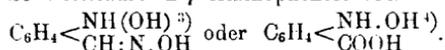
<sup>3)</sup> Ringöffnung bei Einwirkung von Hydroxylamin, salpetriger Säure (s. folgende Mittel.), Dimethylsulfat etc.

<sup>4)</sup> Russanow, diese Berichte 24, 3507 [1891].

Daß auch er die Annahme einer »primären Aufspaltung des Anthranils« nicht umgehen kann (bei Deutung der Hydrolyse durch Alkalien und bei Erklärung der Reduktion), scheint er sich nicht klar gemacht zu haben.

Dem Einwand, »die Verflechtung  $\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{N}$  entspricht nicht dem Verhalten des Anthranils, da es durch Erhitzen mit Säuren den Ring nicht aufspaltet«, bin ich bereits<sup>1)</sup> vor 5 Jahren<sup>2)</sup> mit dem Hinweis begegnet, daß das fünfgliedrige Ringsystem des Anthranils von vornherein eine besondere Beständigkeit voraussehen läßt. Einhorn, der anfangs dasselbe Argument vorbrachte wie jetzt Hr. H., hat seinen Einspruch auf Grund meiner Entgegnung<sup>3)</sup> längst zurückgezogen.

Nebenbei bemerkt, lagern sich Arylhydroxylamine nicht immer unter der Einwirkung von Schwefelsäure in *p*-Aminophenole um. Vergl. z. B.



Das sollte Hr. H. aus eigenen<sup>4)</sup> Beobachtungen wissen<sup>5)</sup>. Ist eine andere Art der Reaktion als die der »Aminophenol-Umlagerung« möglich und besitzt sie die größere Geschwindigkeit, so wird sie auch tatsächlich eintreten können.

Wenn Hr. H. die Säurebeständigkeit des Anthranils auch jetzt (1908) gegen die Annahme der Atomgruppe  $\text{CH} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{O} \\ \text{---} \end{array} \text{N}$  ins Feld führt, ohne

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 821 u. 829 [1903].      <sup>2)</sup> l. c. **34**, 3788 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 821 [1903].

<sup>4)</sup> Aus dieser entsteht als Hauptprodukt ihr Anhydrid und nur ganz wenig  $\text{HO} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{NH}_2 \\ \text{---} \end{array} \text{COOH}$ . Später Näheres in einer Arbeit von Bamberger und Pyman.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **39**, 2341 [1906].

<sup>6)</sup> Zur Charakteristik diene Folgendes: Hr. H. sagte (diese Berichte **36**, 4178): »es ist nicht notwendig, diese von Bamberger **angenommene Verketzung zwischen Hydroxylamino- und Aldehydgruppe für die einfachsten Fälle als notwendig geltend anzunehmen, und entspricht auch, wie er (Bamberger) zugibt, (diese Berichte **36**, 821 [1903]), nicht ganz dem chemischen Verhalten des Anthranils**«. Bald nachher machte ich Hrn. H. (diese Berichte **37**, 971, Note 5) darauf aufmerksam, daß sich »eine derartige Zugabe weder an der zitierten, noch an irgend einer andern Stelle findet: ich begriffe nicht, wie Hr. H. zu solchem Ausspruch kommt«. Ich zitierte ihm zugleich eine Stelle der nämlichen Arbeit (diese Berichte **36**, 828; s. auch 3647), worin ich **das Gegenteil** sage: »die Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{---} \\ \text{CH} \end{array} \text{---}$ <sup>1)</sup> ist die einzige, welche sämtlichen,

bisher festgestellten Tatsachen der Anthranil-Chemie Rechnung trägt«. Hr. H. legte mir also **unter Anführung eines falschen Zitats** Worte in den Mund, deren Gegenteil ich ausgesprochen hatte. Ich erwartete eine öffentliche Entschuldigung; Hr. H. hielt eine solche jedoch nicht für nötig, obwohl er inzwischen zwei Mitteilungen über Anthranil veröffentlicht hat.



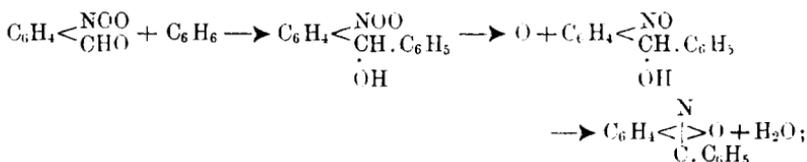
## IV. Isoxazole und Anthranil.

Tatsächlich zeigen die von Claisen entdeckten und so gründlich und erfolgreich studierten<sup>1)</sup> monocyclischen Isoxazole eine unverkennbare Ähnlichkeit mit dem bicyclischen Anthranil; auch jene sind äußerst schwache, aus konzentriert-saurer Lösung durch Wasser fällbare Basen, leicht mit Dampf flüchtig, von charakteristisch durchdringendem (oft pyridinartigem) Geruch; auch jene vereinigen sich mit gewissen Metallsalzen zu Molekülverbindungen<sup>2)</sup> und sind unter den üblichen Bedingungen indifferent gegenüber Benzoylchlorid, Acetanhydrid, Phosphorpentachlorid etc.

Beim Dimethyl-isoxazol hat Claisen<sup>3)</sup> festgestellt, daß es sich mit zwei Bromatomen zu einem Additionsprodukt vereinigt, das beim Erwärmen in Bromwasserstoff und Monobrom-isoxazol zerfällt. Ganz entsprechend verhalten sich, wie in der folgenden Mitteilung gezeigt wird, Anthranil und Methylantranil<sup>4)</sup>:

der Anthroxansäure zum Anthranil s. die Arbeit von Bamberger im gleichen Heft: »Diazotierbarkeit der Anthranile etc.«.

Meines Erachtens sind die Prozesse I und II gleichartig. Beide haben ihre Analoga: z. B. in der Umlagerung des *o*-Nitrobenzaldehyds zu Nitrosobenzoessäure (Ciamician und Silber) oder in der von Kliegl (diese Berichte **41**, 1848 [1908]) aufgefundenen Synthese des Phenylnthranils aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Benzol. Ich denke mir den Verlauf dieser Reaktion folgendermaßen:

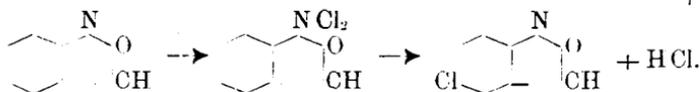
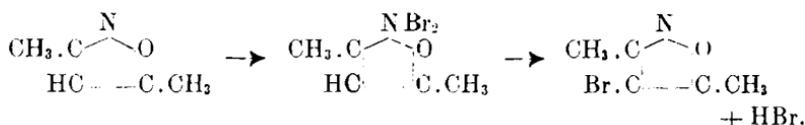


vergl. auch meine Abhandlung im gleichen Heft »Diazotierbarkeit der Anthranile etc.«.

<sup>1)</sup> Claisen und Lowman, diese Berichte **21**, 1151; Zedel l. c. 2178 [1888]; Claisen und Stock **24**, 130; Claisen l. c. 3900 [1891]; Claisen **25**, 1787 [1892]; Claisen **36**, 3664 [1903]; Claisen l. c. **40**, 3910 [1907]; Claisen, Ann. d. Chem. **277**, 173 [1893]; **281**, 348 [1894]. Jul. Schmidt und Widmann, diese Berichte **41**, 1253 [1908]; Claisen *ibid.* **42**, 59 [1909].

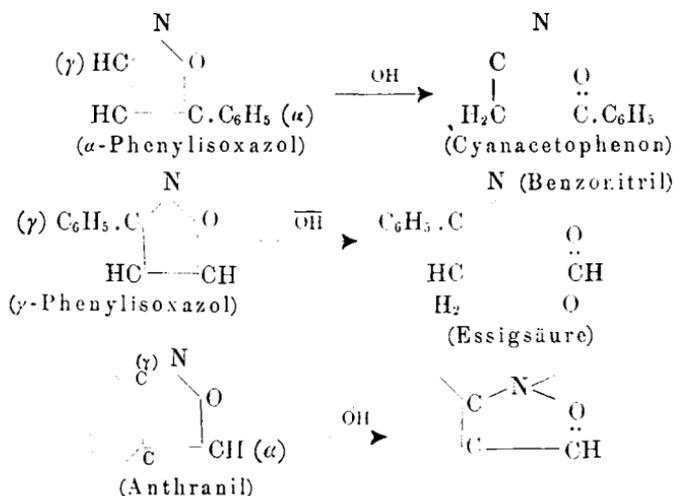
<sup>2)</sup> Claisen, diese Berichte **36**, 3665 [1903]. Manche verbinden sich auch — wie Anthranil — mit Quecksilberchlorid (Privatmitteilung von L. Claisen und diese Berichte **42**, 65 [1909]).

<sup>3)</sup> Diese Berichte **24**, 3902 [1891]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **36**, 1614 [1903].



Der Ort des Halogens im Ring ist nicht bestimmt.

Auch die Art der Ringspaltung ist bei gewissen Isoxazolen<sup>1)</sup> und beim Anthranil oder Methylantranil analog, wie folgende Symbole andeuten:



In allen drei Fällen bleibt das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom<sup>2)</sup> mit dem Sauerstoffatom verbunden.

Die Spaltungsprodukte der Isoxazole sind (unter den Entstehungsbedingungen) beständige Stoffe. Das Zerfallstück des Anthranils  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CHO} \end{array}$  ist ein nicht isolierbares Molekülfragment, das sich sofort mit irgend welchen zur Verfügung stehenden Atomen oder Atomgruppen vereinigt — bei der Einwirkung von Lauge mit den Elementen des Wassers<sup>3)</sup> unter Bildung von Anthranilsäure. Unter

<sup>1)</sup> Claisen, diese Berichte **36**, 3664 [1903]. Bei negativ substituierten Isoxazolen können auch solche mit besetzter  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung gegen Alkalien unbeständig (leicht spaltbar) sein. Vergl. Wieland, Ann. d. Chem. **328**, 168 und Claisen, diese Berichte **42**, 59 [1909].

<sup>2)</sup> Nomenklatur siehe Claisen, diese Berichte **36**, 3664 [1903].

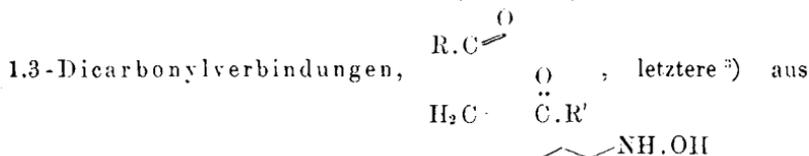
<sup>3)</sup> Das Gleiche gilt für die Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil, wobei aus  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{CHO} \end{array}$   $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{NH.OH} \\ \diagdown \text{CH:(NOH)} \end{array}$  entsteht, indem  $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$  zugleich oximierend wirkt. Vielleicht ist letzterer Vorgang primär und bewirkt, daß

anderen Umständen lagern sich  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N\frac{O}{2}$ ,  $Cl_2$ ,  $C_6H_5.CO.Cl$ ,  $.Cl.COOC_2H_5$ ,  $SO_2(OCH_3)_2$ ,  $NOOH$  etc. an den Molrest  $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N \\ CHO \end{matrix}\right\rangle$  an.

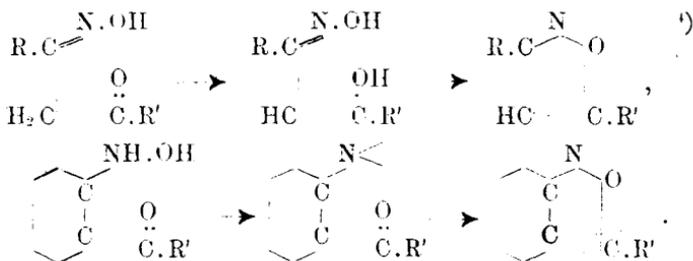
Bei der Einwirkung von Alkalien auf Methylantranil findet offenbar ein prinzipiell gleichartiger Vorgang statt. Wenn in diesem Fall nicht eine Molekel Wasser, sondern Wasserstoff<sup>1)</sup> vom Rest  $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N \\ C \end{matrix}\right\rangle$  aufgenommen wird (unter Bildung von  $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ CO.ClH_3 \end{matrix}\right\rangle$  und gleichzeitiger Verwendung des Sauerstoffs für andere Zwecke),

so liegt das offenbar nur daran, daß das Spaltungsprodukt hier kein Aldehyd, sondern ein Keton ist. Handelt es sich um die Addition von Chlor oder salpetriger Säure, so verhalten sich Antranil und Methylantranil, wie aus der folgenden Mitteilung ersichtlich ist, gleichartig.

Schließlich ist noch erwähnenswert, daß Isoxazole und Antranile auf ähnliche Art entstehen; erstere<sup>2)</sup> aus Oximen von



o-Arylhydroxylaminoketoverbindungen, 
$$\begin{matrix} O \\ \vdots \\ C.R' \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} NH.OH$$

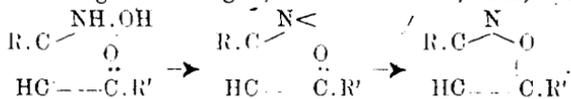


die Elemente des Wassers in anderer Weise als beim Antranil selbst (unter der Einwirkung von Lauge) aufgenommen werden. (Vergl. S. 1657 — 1658 dieser Mitteilung).

1) Über Hydrierung von Ar. N<; siehe z. B. diese Berichte 35, 1888 [1902].

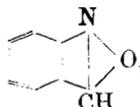
2) Claisen, diese Berichte 36, 3671 [1903]. 3) l. c. 36, 1615 [1903].

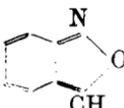
4) Oder um die Analogie mit der Antranilbildung noch deutlicher zu machen (s. Bamberger und Elger, diese Berichte 36, 1615, 3646 [1903]):



## V. Die Formel des Anthranils.

In der zehnten Auflage des Lehrbuchs der organischen Chemie von Anschütz und Schroeter wird von letzterem (S. 671) der Anthranil-Formel

, das (mir auch von Angeli privatim vor-

geschlagene) Symbol, , als gleichberechtigt zur Seite ge-

stellt. Zwischen beiden kann, so viel ich sehe, mittels chemischer Methoden nicht entschieden werden; vielleicht wird dies auf optischen Wege möglich sein, sobald ein reicheres Beobachtungsmaterial vorliegt.

## VI. Decarboxylierung von Isoxazolen und von Anthroxansäure.

Eine weitere Analogie im Chemismus der Isoxazole und Anthranile — bei diesen ist allerdings aus Mangel an Beobachtungsmaterial nur ein einziges Beispiel anzuführen — besteht in der Schwierigkeit, den Carbonsäuren die Elemente des Kohlendioxyds zu entziehen. Auf diese Eigenschaft der Isoxazole hat Claisen<sup>2)</sup> bereits im Jahre 1891 aufmerksam gemacht. Daß sie auch für die Carbonsäuren der Anthranile<sup>3)</sup> zutrifft, wird durch eine bisher nicht erwähnte Beobachtung angedeutet, nach der Anthroxansäure nur spurenweis, aber doch merkbar, in Anthranil und Kohlendioxyd zerlegt wird.

Über den von Hrn. Dr. Elger auf meine Bitte vor 5 Jahren ausgeführten Versuch<sup>4)</sup> entnehme ich einem alten Arbeitsjournal Folgendes:

<sup>1)</sup> 1905, S. 671. Leider ist mir diese Formel und der ausgezeichnete Anthranil-Artikel (S. 263) erst nach Niederschrift dieser und der folgenden Mitteilung zu Gesicht gekommen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **24**, 3908 [1891]. Hr. Claisen teilt mir privatim mit, daß er aus Phenylmethylisoxazolcarbonsäure (aus Benzoylacetessigester und Hydroxylamin) durch Erhitzen etwas Phenylmethylisoxazol erhielt; das meiste freilich fiel in diesem und allen anderen, von ihm untersuchten Fällen der Zersetzung anheim (s. auch Claisen, diese Berichte **42**, 61 [1909], inzwischen erschienen).

<sup>3)</sup> Es ist selbstverständlich nur vom Carboxyl des »Fünfrings« die Rede.

<sup>4)</sup> Er ist nur als vorläufiger zu betrachten und konnte bisher leider nicht gründlich wiederholt werden. Immerhin läßt er keinen Zweifel, daß aus Anthroxansäure Anthranil erhalten werden kann.

1 g Anthroxansäure mit 40 ccm Wasser 1 Stunde auf 150° erhitzt. Bis auf wenige braune Krystalle und etwas Harz alles mit braungelber Farbe in Lösung gegangen. Beim Öffnen entweicht Kohlensäure (Barytwasser). Deutlicher Anthranil-Geruch. Dampfdestillation ergibt zunächst trübes Kondensat, das mit Quecksilberchlorid dicke, weiße Fällung gibt. Schmelzpunkt direkt 170—174°, nach einmaliger Krystallisation aus Benzol 176—178°; Typ von Anthranil-Sublimat schmilzt im gleichen Bad bei 178°, Mischung bei 176°. Die unkrystallisierten Nadeln riechen beim Erwärmen mit Chlorkaliumlösung unverkennbar nach Anthranil.

Hr. H. hat in neuester Zeit<sup>1)</sup> ebenfalls Versuche zur Decarboxylierung von Anthroxansäure ausgeführt und berichtet darüber:

»Die Unrichtigkeit des Bambergerschen Symbols  $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagdown \diagup \\ \text{O} \\ \text{CH} \end{matrix}$  er-

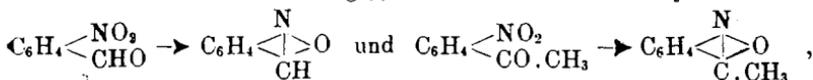
gibt sich auch daraus, daß die Anthroxansäure  $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagdown \diagup \\ \text{O} \\ \text{C.COOH} \end{matrix}$

in keiner Beziehung zum Anthranil steht, . . . . Wenn die Formel des letzteren Bambergers Auffassung entspräche, sollte man erwarten, durch Kohlendioxyd-Abspaltung aus der Anthroxansäure Anthranil zu erhalten, da letzteres bei der Schmelztemperatur der Anthroxansäure unverändert bleibt, aber Anthranil konnte unter den Zersetzungsprodukten nicht einmal spurenweise durch die empfindliche Sublimatreaktion nachgewiesen werden.«

Hätte Hr. H. die Isoxazol-Literatur berücksichtigt und die Decarboxylierungsversuche etwas gründlicher ausgeführt, so würde er obige Worte vermutlich nicht niedergeschrieben haben.

## VII. Die Homologie des Anthranils und Methyl-anthranils.

*o*-Nitro-benzaldehyd und *o*-Nitro-acetophenon verhalten sich bei der Reduktion analog<sup>2)</sup>; dies wurde durch die Symbole

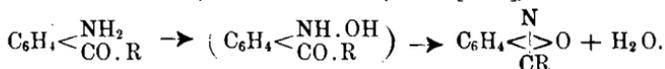


ausgedrückt. Warum Elger und ich das Reduktionsprodukt des *o*-Nitroacetophenons für ein Homologes des Anthranils halten, ist in der zitierten Abhandlung dargelegt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> S. 161, 162, 168.

<sup>2)</sup> Bamberger und Elger, diese Berichte **36**, 1611 [1903].

<sup>3)</sup> Hr. H. hätte auch erwähnen können, daß Anthranil, Methyl- und Phenylanthranil in analoger Weise bei Oxydation von *o*-Aminoaldehyden bzw. Aminoketonen entstehen (diese Berichte **36**, 3646 [1903]):



Hr. H. bestreitet die Homologie, indem er eine Reihe von ihm entdeckter »großer« Unterschiede zwischen Anthranil und Methylantranil aufzählt und dann hinzufügt<sup>1)</sup>:

»Nunmehr ist die Strukturverschiedenheit und Nicht-Homologie von Anthranil und Methylantranil<sup>2)</sup> und damit das Symbol  $C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ \cdot \\ CO \end{matrix}$  in unzweideutiger Weise erwiesen. Mit diesem lassen sich alle Umsetzungen der Base in völlig befriedigender Weise erklären.«

Bevor ich auf diese Worte<sup>3)</sup> eingehe, erinnere ich an einen Ausspruch des Hrn. H., der gerade für sein Urteil in der Homologiefrage charakteristisch ist. Hr. H. sagt:

»Das (bei der Methylierung des Anthranils) resultierende, einheitliche N-Methyl-antranil,  $C_6H_4 \begin{matrix} N \cdot CH_3 \\ \cdot \\ CO \end{matrix}$ , ist nun das wahre Homologe des Anthranils und in den wesentlichsten Eigenschaften das Abbild der Grundsubstanz, womit auch für diese die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} NH \\ \cdot \\ CO \end{matrix}$  als die einzig mögliche sich erweist.«

Dies »wahre Abbild der Grundsubstanz« ist von mir<sup>4)</sup> als Gemenge von Mono- und Dimethylaminobenzaldehyd nebst wenig Amino-benzaldehyd erkannt worden.

Bei Besprechung der Homologie von Anthranil und Methylantranil hatte ich<sup>5)</sup> unter den Eigenschaften des letzteren den an Anthranil erinnernden Geruch usw. erwähnt. Hr. H. meint<sup>6)</sup>,

die »Ähnlichkeit (mit Anthranil) trifft aber nur bezüglich des Geruchs zu, sowie einigen Eigenschaften, die den meisten Basen gemeinsam sind.«

Diese Behauptung scheint mir etwas kühn; ich würde ihr beistimmen, wenn es statt »meisten Basen« heißen würde: »meisten, aus einem Benzolsystem und einem damit in Orthostellung kombinierten, heterocyclischen, fünfgliedrigen Ringsystem bestehenden Basen«. Derartige Substanzen, wie Benzoxazol<sup>7)</sup>, Benzisothiazol usw. sind in der Tat dem Anthranil in manchen Eigenschaften recht ähnlich. Diese

<sup>1)</sup> S. 162.

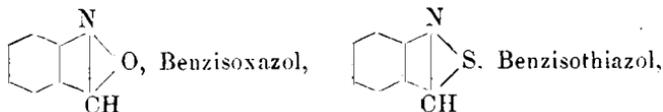
<sup>2)</sup> Hr. H. nennt dieses Methylanthroxan, s. später bei Nomenklatur.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **36**, 4178 [1903]. <sup>4)</sup> l. c. **37**, 966 [1907].

<sup>5)</sup> l. c. **36**, 1612 [1903]. <sup>6)</sup> S. 159.

<sup>7)</sup> Diese Berichte **36**, 2054 [1903].

Bemerkung gilt besonders für das Benzisothiazol<sup>1)</sup> von Gabriel und Posner:



dessen von den Entdeckern als »süßlich chinolinähnlich« bezeichneter Geruch, wie wir an einer von Hrn. Gabriel gütigst überlassenen Probe feststellten, dem des Anthranils geradezu täuschend ähnlich ist und sich nur durch einen schwach angedeuteten »Unterton« von ihm unterscheidet, der die Abstammung von einem schwefelhaltigen Grundstoff zu verraten scheint. Das Geruchsverhältnis beider Stoffe ist etwa dem von Benzol und Thiophen zu vergleichen.

Ganz ähnlich ist auch das Verhalten von Anthranil und Benzisothiazol gegenüber gewissen, zur Bildung von Additionsprodukten befähigten Molekeln. So verbindet sich Benzisothiazol (gerade wie Anthranil) mit Sublimat zu einem in Alkohol schwer löslichen, in weißen, bei 213° (korr.) schmelzenden Nadeln krystallisierenden Additionsprodukt; auch gibt es — wie Anthranil und unter ähnlichen Bedingungen — ein schon von Gabriel und Posner dargestelltes Pikrat<sup>2)</sup>.

Ich komme auf das »Thioanthranil« in der im gleichen Heft abgedruckten Mitteilung »Über die Diazotierbarkeit der Anthranile usw.« zurück und bemerke hier nur, daß es sich auch bei der Reduktion<sup>3)</sup> analog dem Anthranil verhält.

Wie steht es nun mit der unzweideutig erwiesenen Nicht-Homologie von Anthranil und Methylantranil<sup>4)</sup>?

1. In einer Tabelle, in der die Eigenschaften beider Basen nebeneinander gestellt sind, hatte ich<sup>1)</sup> in Bezug auf die Wirkung kochender Ätzlauge gesagt: »Anthranil wirkt äußerst leicht ein (Bildung von Anthranilsäure). Methyl-anthranil wirkt leicht ein (Bildung von Amino-acetophenon und anderen bisher ununtersuchten Stoffen).« Diese Worte lassen keinen Zweifel, daß nur ein gradueller Unterschied besteht.

Hr. H. bemerkt<sup>5)</sup> zu dem fraglichen Gegenstand: »Die vorläufige Mitteilung Bambergers, daß »kochende Ätzlauge auf Methylantranil leicht einwirkt unter Bildung von o-Aminoacetophenon und anderen Stoffen«.

<sup>1)</sup> l. c. **28**, 1028 [1895]; **29**, 160 [1896].

<sup>2)</sup> Über Anthranilpikrat s. die Mitteilung von Bamberger und Lindberg im gleichen Heft.

<sup>3)</sup> Gabriel und Leupold, diese Berichte **31**, 2185 [1898].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 968 [1904].      <sup>5)</sup> S. 170.

konnte nicht bestätigt werden. Beim Kochen mit 7-prozentiger wässriger Natronlauge war nach einer Stunde die Base im wesentlichen unverändert.« Dazu gehört noch folgende Fußnote: »Nach einer Privatmitteilung von E. Bamberger konnten nach halbstündigem Kochen mit der 40-fachen Menge Natronlauge noch 40% Base unverändert wiedergewonnen werden; es hatte sich etwas *o*-Aminoacetophenon gebildet. Er bestätigt<sup>1)</sup> ferner, daß Anthranil außerordentlich viel schneller durch Lauge aufgespalten wird.«

Dagegen ist Folgendes zu sagen: Ich habe — meine oben angeführte Tabellennotiz ergänzend — Hrn. H. etwa 4 Monate vor dem Erscheinen seiner Publikation<sup>2)</sup> aus meinem Arbeitsjournal (18. Jan. 1904) privatim mitgeteilt<sup>2)</sup>, daß, aus 0.5 g Methylanthranil nach halbstündigem Kochen mit 20 ccm (normaler) Natronlauge (neben 0.2 g unverändertem Methylanthranil) 0.17 g *o*-Aminoacetophenon erhalten wurden.« (Die Base löste sich glatt in ganz verdünnter Salzsäure und gab das bekannte Acetylderivat vom konstanten Schmelzpunkt 76.5—77°.) Diese 34% nennt Hr. H. — als »Privatmitteilung von Bamberger«! — »etwas«. Nach einer ganzen Stunde wäre wahrscheinlich noch viel mehr entstanden.

Wie Hr. H. es zustande gebracht hat, nach einstündigem Kochen mit 7-prozentiger Lauge das Methylanthranil »im wesentlichen unverändert« zurückzuerhalten, ist sein Geheimnis; ich zweifle nicht, daß es bei hinreichender Ungründlichkeit des Arbeitens gelingen würde, auch aus Anthranil und Natronlauge ersteres »im wesentlichen unverändert wiederzugewinnen«.

2. Tatsächlich — sagt Hr. H.<sup>3)</sup> — ist eine große Verschiedenheit im Verhalten des Methylanthranils und Anthranils zu konstatieren; so reagiert jene Substanz nicht mit Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureester und Phenylhydrazin, was nicht natürlich erscheint, wenn man die Eigenschaften

in Betracht zieht, welche nach Bamberger dem Symbol  $C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad O \end{array}$  zukommen. Wenn dieses in der Weise reagiert, daß zuerst Öffnung des Ringes nach dem Schema  $C_6H_4 \begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad CHO \end{array}$  erfolgt, so ist nicht einzusehen, weshalb es beim Methylhomologen nicht geschehen sollte. Dagegen wird das verschiedene Verhalten mit Symbol  $C_6H_4 \begin{array}{c} NH \\ | \\ CO \end{array}$  natürlich sofort erklärt.«

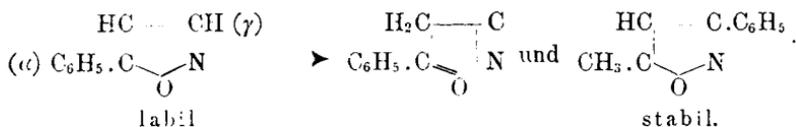
Selbst wenn Methylanthranil nicht mit  $C_6H_5 \cdot COCl$ ,  $Cl \cdot COOC_2H_5$  und  $C_6H_5 \cdot N_2H_3$  reagieren sollte, so beweist das nur, daß es in vielen

<sup>1)</sup> Sollte heißen: »Ich bestätigte«.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **77**, 145 [1908].

<sup>3)</sup> S. 159.

Fällen stabiler ist, als Anthranil; in Bezug auf Ätzalkalien habe ich das schon vor 4 Jahren festgestellt (siehe den vorigen Abschnitt unter 1). Es ist hinlänglich bekannt, daß das Reaktionsbild einer Verbindung bei Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe oft stark verändert wird; ich erinnere nur daran — da dies Beispiel gerade am Platze ist —, daß nach Claisen alle Isoxazole mit unbesetzter  $\gamma$ - und besetzter  $\alpha$ -Stellung durch Alkalien leicht zu den isomeren Cyanketonen aufgespalten werden, während die mit besetzter  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung unter gleichen Bedingungen beständig sind<sup>1)</sup>:



Claisen<sup>2)</sup> sagt: »Die außerordentliche Beständigkeit der  $\alpha$ - $\gamma$ -  
 $\text{HC} \cdots \text{C.R} (\gamma)$

Isoxazole ( $\alpha$ )  $\text{R.C} \diagdown \text{N}$  verschwindet sofort, wenn anstelle des

$\gamma$ -Wasserstoffs kein Alkylrest mehr vorhanden ist. Isoxazole der letzten Art ( $\alpha$ -alkylierte) sind so unbeständig, daß man kaum glauben sollte, Repräsentanten derselben Körperklasse vor sich zu haben«<sup>3)</sup>.

Wenn Benzoylchlorid usw. mit Anthranil, nicht aber mit Methylanthranil reagieren, so spricht das keineswegs gegen die Homologie<sup>4)</sup>, denn bei der Wechselwirkung zwischen Anthranil und Benzoylchlorid (oder Chlorkohlensäureester) spielt gerade das Wasserstoffatom<sup>5)</sup> des fünfgliedrigen Ringes eine wesentliche Rolle.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 3665, 3672 [1903].    <sup>2)</sup> *ibid.* **24**, 3904 [1891].

<sup>3)</sup> Bei Gegenwart negativer Gruppen können auch  $\alpha$ ,  $\gamma$ -substituierte Isoxazole gegen Alkalien unbeständig sein. Nach Wieland (Ann. d. Chem. **328**, 168

[1903]) wird zweifach nitriertes  $\alpha$ ,  $\gamma$ -Diphenylisoxazol  $\text{NO}_2 \cdot \text{C} \cdots \text{C.C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \diagdown \text{N}$

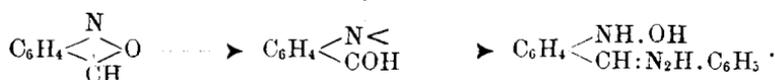
durch alkoholisches Kali sehr leicht in Benzoeester und Dinitroacetophenonoxim gespalten. Vergl. auch Claisen, diese Berichte **42**, 59 [1909].

<sup>4)</sup> Folgende Notiz aus meinem Arbeitsjournal vom Jahre 1901 wird

Hrn. H. gewiß interessieren: »Dimethylantranil  $\text{CH}_3 \text{N} \text{O}$  reagiert  
 $\text{CH}_3 \text{CH}$   
 nicht mit *p*-Nitrophenylhydrazin, auch nicht beim Erwärmen innerhalb 10 Minuten, während welcher Zeit Anthranil schon deutlich einen flockigen Niederschlag mit diesem Reagens abscheidet.«

<sup>5)</sup> Diese Berichte **36**, 823 [1903] und diese Abhandlung, S. 1652.

Daß sich Methylantranil auch gegen Phenylhydrazin widerstandsfähiger zeigt als Anthranil, entspricht meiner Deutung des aus Anthranil und Phenylhydrazin entstehenden Additionsprodukts<sup>1)</sup>, dessen Bildung ich ebenfalls auf eine Sprengung des Fünfrings zurückführe<sup>2)</sup>:



Einhorns Additionsprodukt.

Aus diesem Hydrazon entsteht unter der Einwirkung überschüssigen, reduzierend wirkenden Phenylhydrazins *o*-Aminobenzaldehydprazon.

Bei der Hellerschen Erklärung<sup>3)</sup> kommt die wahrscheinlich bestehende Analogie in der Wirkungsart des Hydroxylamins und des Phenylhydrazins nicht zum Ausdruck.

Nebenbei bemerkt, hat Hr. Heller ein schlechtes Gedächtnis. Früher (1903) sagte er<sup>4)</sup>, daß das sogenannte<sup>5)</sup> »*N*-Methylantranil.

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N.CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$ , das Abbild der homologen Grundsubstanz, des Anthra-

nils.  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$  « ist, obwohl Methylantranil »gegen kochendes Al-

kali« und gegen Reduktionsmittel »wesentlich« beständiger ist; er sah also ein, daß Stoffe, die er für homolog hält, in Bezug auf Ringfestigkeit sehr verschieden sein können. Jetzt (1908) sagt er<sup>6)</sup>, wenn

beim Anthranil  $\left( \text{nach Bamberger } \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array} \right)$  zuerst »Öffnung des

Ringes nach dem Schema  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHO} \end{array}$  erfolgt, so ist nicht einzusehen, weshalb es beim Methylhomologen nicht geschehen sollte.« Warum sieht Hr. H. 1908 nicht mehr ein, was er 1903 einsah?

3. »Der direkte Beweis für die Strukturverschiedenheit<sup>7)</sup> von Anthranil und Methylantranil«, sagt<sup>8)</sup> Hr. H., »wird durch das völlig anders geartete Verhalten der beiden Substanzen gegen saure Bichromatlösung erbracht.« Anthranil wird nämlich, wie Hr. H. fand (bei etwa 75°), zu

<sup>1)</sup> l. c. **34**, 3792 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 820, Note [1903]. Ich gedenke, meine Erklärung gelegentlich zu prüfen.

<sup>3)</sup> S. 162.

<sup>4)</sup> Diese Berichte **36**, 4182 [1903].

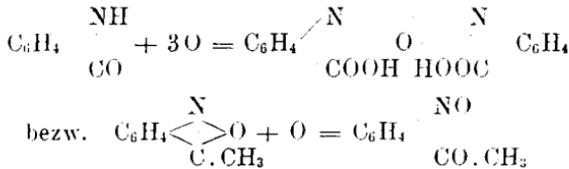
<sup>5)</sup> S. 1666 Note 4.

<sup>6)</sup> S. 159.

<sup>7)</sup> Dieser unkorrekte Ausdruck wird S. 160 und 162 gebraucht.

<sup>8)</sup> S. 160.

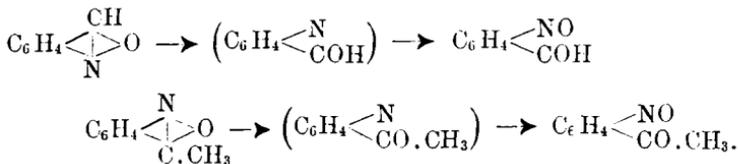
Azoxybenzoesäure, Methylantranil dagegen (bei viel niedriger Temperatur) zu *o*-Nitrosoacetophenon oxydiert. Dies Resultat wird durch die Gleichungen



wiedergegeben.

Daß der Versuch unter Bildung des Azoxy- bzw. Nitrosokörpers verlaufen ist, will ich nicht bezweifeln; nur beweist dies wiederum nichts gegen die Homologie von Antranil und Methylantranil.

Hr. H. glaubt offenbar, zwei Homologe müssen — unter etwa gleichen Bedingungen oxydiert — homologe Oxydationsprodukte ergeben. Daß diese Ansicht irrtümlich ist, kann er z. B. aus dem Oxydationsverlauf beim Benzoyltetrahydrochinolin und Benzoyltetrahydrochinaldin ersehen<sup>1)</sup>. Selbst wenn die Oxydation zunächst gleichartig verläuft, können die primär entstandenen Stoffe so verschieden sein, daß die weitere Reaktion nichthomologe Substanzen hervorbringt. Das scheint gerade beim Antranil und Methylantranil der Fall zu sein. Unter der Annahme ihrer Homologie müßte man, wenn die erste Oxydationsphase bei beiden prinzipiell gleich ist, aus Antranil *o*-Nitroso-benzaldehyd, aus Methylantranil *o*-Nitroso-acetophenon erhalten:



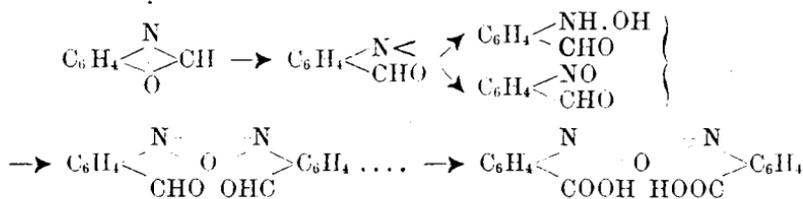
Nun ist aber *o*-Nitroso-benzaldehyd — zum Unterschied vom *o*-Nitrosoacetophenon — ein äußerst unbeständiger, möglicherweise nicht isolierbarer Körper<sup>2)</sup>; wenigstens haben viele, unter günstigen Umständen schon vor Jahren ausgeführte Versuche zur Darstellung des Nitrosoaldehyds keinen Erfolg gehabt, und auch Einhorn<sup>3)</sup> hat ihn bei seiner Antranil-Arbeit gegen alle Erwartung nicht aufgefunden.

<sup>1)</sup> Schotten, diese Berichte **24**, 772 [1891]; Walter, ibid **25**, 1261 [1892].

<sup>2)</sup> Vielleicht, weil er unter gewissen Bedingungen zu geschwind in *o*, *o'*-Azoxybenzaldehyd übergeht, s. diese Berichte **39**, 4265 [1906].

<sup>3)</sup> Privatmitteilung vom Jahr 1903.

Daß ich den Übergang des Anthranils in *o,o'*-Azoxybenzoesäure anders deute als Hr. H., braucht nicht erst gesagt zu werden. Ich habe bereits vor Jahren <sup>1)</sup> gezeigt, daß *o*-Aminobenzaldehyd durch Oxydationsmittel in Anthranil und *o,o'*-Azoxybenzoesäure (nebst anderen Stoffen) übergeführt wird und damals angedeutet, wie ich mir die Entstehung der Säure unter diesen Umständen denke: es genügt durch die Symbole:



an jene Ausführungen zu erinnern <sup>2)</sup>. Die von Hrn. Heller selbst <sup>3)</sup> festgestellte Tatsache, daß auch Methylantranil — bei Verwendung von Permanganat — zu Azoxybenzoesäure oxydiert wird, hätte ihn wohl auf die Vermutung bringen können, daß der Oxydationsverlauf nicht gegen die Homologie dieser Basen angeführt werden darf.

4. »Spaltet sich bei der Methylierung des Anthranils, sagt Hr. H., nach Bambergers Interpretation der Ring zunächst auf, so sollte man die analoge Reaktion auch beim Methylantranil erwarten und als Methylierungsprodukte Mono- und Dimethylaminoacetophenon finden. Der Versuch ergab, daß das nicht der Fall ist, es bildet sich vielmehr in normaler Weise anscheinend eine Ammoniumbase. Leider bot die Isolierung krytallisierter Derivate Schwierigkeiten, so daß von der näheren Untersuchung Abstand genommen wurde.«

Hr. H. hat offenbar vergessen, daß er 20 g Anthranil 4—5 Tage, 1 g Methylantranil dagegen 8—10 Tage der Einwirkung des Methylsulfats überlassen hat — sonst könnte es ihn schwerlich überraschen, daß letzteres in ein quaternäres (wahrscheinlich aus Trimethyl-*o*-aminoacetophenonmethylsulfat,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO.CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N(CH}_3)_3 \end{array} \cdot \text{O.SO}_2\text{.OCH}_3$  bestehendes) Salz übergeht. Vielleicht hätte er das von mir als Zwischenprodukt vermutete Mono- oder Dimethylaminoacetophenon bei rechtzeitiger Unterbrechung des Versuchs erhalten.

Ich wies schon früher <sup>4)</sup> darauf hin, daß bei der Methylierung des Anthranils neben Dimethylaminobenzaldehyd u. a. ein (auch von

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 2043 [1903].

<sup>2)</sup> Vergl. auch diese Berichte **35**, 3896 [1902]; **33**, 114 [1900]; **36**, 840 [1903].

<sup>3)</sup> S. 167.

<sup>4)</sup> Diese Berichte **37**, 973, Note [1904].

Hrn. H.<sup>1)</sup> beobachteter und nach ihm »höhere Methylierungsprodukte enthaltender«) dampfunflüchtiger Körper entsteht, in dem von mir »hauptsächlich das quaternäre Salz  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} COH \\ N(CH_3)_3 \end{array} \right\rangle . O . SO_2 . OCH_3$  vermutet« wurde; ich zeigte auch, daß ein Gemisch von Dimethylaminobenzaldehyd und Jodmethyl allmählich Krystalle des Salzes ( $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} COH \\ N(CH_3)_3 \end{array} \right\rangle J$  abscheidet<sup>2)</sup>. Man darf also über die »Nicht-Homologie von Anthranil und Methylanthranil« auch in diesem Punkt hinweggehen — umso mehr, als Hr. H. bei seinem Versuch überhaupt nichts Definierbares erhalten hat.

5. Nach diesem Autor<sup>3)</sup> wirkt Nitrit und Salzsäure auf Methylanthranil »ganz anders« ein als auf Anthranil. Jenes liefert ein beständiges<sup>4)</sup> Dichlorid,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NCl_2 \\ | \\ O \\ | \\ C . CH_3 \end{array} \right\rangle$ , dieses eine »außerordentlich labile, chlorfreie Verbindung, welche wahrscheinlich das Nitrosamin des Anthranils,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N . NO \\ | \\ CO \end{array} \right\rangle$  darstellt. Die Substanz enthält ein Mol. Wasser.«

Was es mit dieser Behauptung und mit dem »Anthranilnitrosamin« für eine Bewandnis hat, werde ich mit Hrn. Lublin in der folgenden Arbeit zeigen.

### VIII. Nomenklatur.

Hr. H.<sup>5)</sup> schlug (1903) vor, den Namen Methylanthranil dem von ihm beschriebenen Präparat mit der vermeintlichen Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N . CH_3 \\ | \\ CO \end{array} \right\rangle$  zu belassen, und die von Camps entdeckte, von Elger

und mir als Methylanthranil  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N \\ | \\ O \\ | \\ C . CH_3 \end{array} \right\rangle$  erkannte und dementsprechend bezeichnete Verbindung »Methylanthroxan« zu nennen. Obwohl inzwischen nachgewiesen ist, daß das »N-Methylanthranil« nicht existiert, sagt Hr. H. noch jetzt<sup>6)</sup> (1908):

»Das Reduktionsprodukt (des o-Nitroacetophenons), von Bamberger Methylanthranil genannt, muß in Anlehnung an die Literatur Methylan-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 4185 [1903].

<sup>2)</sup> loc. cit. **37**, 978 [1904].

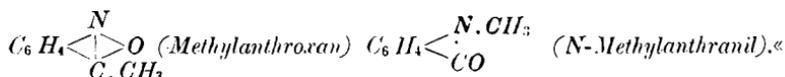
<sup>3)</sup> S. 161.

<sup>4)</sup> Bamberger und Elger, diese Berichte **36**, 1613 [1903].

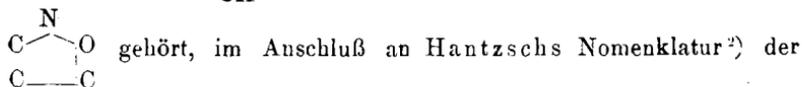
<sup>5)</sup> Diese Berichte **36**, 4184 [1903].

<sup>6)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 159 [1908].

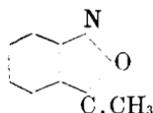
throxan heißen im Gegensatz zum eigentlichen *N*-Methylantranil, das bisher nicht isoliert werden konnte:



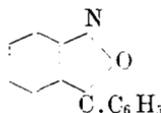
Ich erlaube mir, Folgendes vorzuschlagen: Das Antranil — von der Formel  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array}$  <sup>1)</sup> — erhält, weil es zur Klasse der Isoxazole



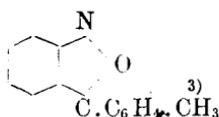
letzteren den rationellen Namen Benz- $\beta$ , $\gamma$ -isoxazol; entsprechend werden seine Substitutionsprodukte genannt. Zur Bezeichnung des Isoxazolringes dient die Abkürzung »I«:



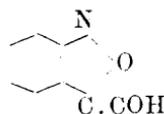
*Iz*-Methyl-benz- $\beta$ , $\gamma$ -isoxazol



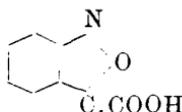
*Iz*-Phenyl-benz- $\beta$ , $\gamma$ -isoxazol



*Iz-p*-Tolyl-benz- $\beta$ , $\gamma$ -isoxazol



*Iz*-Aldehydo-benz- $\beta$ , $\gamma$ -isoxazol  
(= Anthroxanaldehyd)



*Iz*-Carboxy-benz- $\beta$ , $\gamma$ -isoxazol (= Anthroxansäure).

Befindet sich ein Substituent im Sechsring, so wird dies durch das Zeichen »B« ausgedrückt.

Für das Benzisoxazol selbst wird wohl der von den Entdeckern eingeführte Name »Antranil« noch immer nebenher im Gebrauch

<sup>1)</sup> s. die zwei folgenden Abhandlungen; in der zweiten speziell auch über die Formel.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **249**, 1; s. a. Claisen, diese Berichte **24**, 3900 [1891].

<sup>3)</sup> Kliegl, diese Berichte **41**, 1849 [1908]; **42**, 591 [1909]. Leider hat der Verfasser bereits die unzweckmäßige, von Hrn. Heller S. 159 vorgeschlagene Bezeichnung »Anthroxan« angewendet. Diese Bemerkung gilt auch für Zincke, diese Berichte **39**, 1930 [1906].

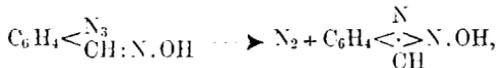
bleiben. Der Name Anthroxan ist unberechtigt, weil Anthroxan-säure und Anthroxanaldehyd erst nach dem Anthranil aufgefunden wurden; die Entdecker der Säure und des Aldehyds hätten die Bezeichnung »Anthroxan« sicher nicht vorgeschlagen, wenn sie gewußt hätten, daß die von ihnen entdeckten Substanzen Abkömmlinge des Anthranils sind.

### Schluß.

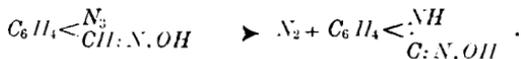
Die vorangehende und die in der folgenden Experimentalarbeit ausgeübte Kritik hat sich mit einem verhältnismäßig kleinen Abschnitt der (26 Seiten langen) Abhandlung des Hrn. H.<sup>1)</sup> beschäftigt; ich glaube indes, das genügt.

Wer die fünf<sup>2)</sup> Anthranil-Arbeiten dieses Herrn durchliest, kann sich überzeugen, daß sie keine einzige, vom Autor herrührende Betrachtung oder Beobachtung enthalten, die unsere Erkenntnis irgend

<sup>1)</sup> Er benutzt nicht einmal die Gelegenheit (S. 148), um irrümliche Ansprüche aus früheren Abhandlungen zu widerrufen. So sagte er (diese Berichte **36**, 4181 [1903]) in Bezug auf den Übergang des *o*-Azidobenzaloxims in *N*-Oxyindazol (ibid. **35**, 1885 [1902]; **36**, 827 [1903]):



»es liege kein Grund vor, weshalb nicht die Umformung in folgender Weise geschehen sollte:



Das Verhalten der Substanz spreche nicht gegen diese Auffassung.«

Glaubt Hr. H., der fünf Jahre zur nachträglichen Überlegung Zeit hatte,

noch immer, daß *N*-Oxy-indazol,  $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{C}:\text{N}.\text{OH} \end{array}\right.$  ein Anthraniloxim von

der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{C}:\text{N}.\text{OH} \end{array}\right.$  ist, obwohl es äußerst leicht zu Indazol,

$\text{C}_6\text{H}_4\left\langle\begin{array}{c} \text{N} \\ \text{CH} \end{array}\right.\text{NH}$  reduziert wird, obwohl es sich leicht in Carbonaten und Am-

moniak löst, und obwohl es eine intensive Färbung mit Eisenchlorid gibt? Ich habe überdies noch kürzlich durch einen Reagensglasversuch festgestellt, daß es bei Behandlung mit verdünnter kochender Schwefelsäure gar keinen Geruch nach Anthranil entwickelt, was es doch sollte, wenn in ihm das »wahre« Oxim dieses Körpers vorläge.

<sup>2)</sup> Die vierte (Journ. f. prakt. Chem. [2] **70**, 516 [1904]) habe ich — abgesehen von wenigen Worten auf S. 1648 dieser Abhandlung, Fußnote 6 — aus guten Gründen ignoriert.

wesentlich gefördert hat; dagegen hätte Hr. H. erheblichen Schaden angerichtet, wenn ich nicht seine theoretischen und experimentellen Irrtümer jedesmal alsbald aufgedeckt hätte. Es wird mir niemand verübeln, wenn ich mich dieser undankbaren Aufgabe fortan nicht mehr unterziehe und künftige Anthranil-Arbeiten des genannten Autors nur dann beachte, wenn sie wesentlich neue und anscheinend gründlich durchgeführte Beobachtungen enthalten.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Eidgenöss. Polytechnikums.

**253. Eug. Bamberger und Jarl Lublin:  
Einige Versuche über Anthranil und Methyl-anthranil.**

[XII. Mitteilung von E. Bamberger über Anthranil<sup>1)</sup>.]

(Eingeg. am 6. April 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Hr. Heller wollte bekanntlich beweisen, daß von den zwei für Anthranil vorgeschlagenen Formeln



die erstere allein zutreffend ist<sup>1)</sup>. Nachdem ihm der Nachweis der Ininogruppe mißlungen war<sup>2)</sup>, hat er kürzlich<sup>3)</sup> versucht, seinem Lieblingssymbol durch Darstellung eines Anthranil-nitrosamins die noch immer fehlende experimentelle Stütze zu geben. Nach seiner Ansicht ist ihm dies auch gelungen, denn bei der Einwirkung von salpetriger Säure und Salzsäure auf Anthranil »entsteht eine außerordentlich labile, chlorfreie Verbindung, welche wahrscheinlich das Nitrosamin des Anthranils darstellt und die Formel  $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (genauer  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N.NO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ )

besitzt.«

Die »Wahrscheinlichkeitsgründe« sind folgende:

»Für die Konstitution eines Nitrosamins spricht der Umstand, daß die Verbindung auch in der Kältemischung weiter verändert wird, wenn man zu dem Krystallbrei ein weiteres Mol. Natriumnitrit hinzugibt; es

<sup>1)</sup> XI. Mitteilung (unmittelbar vorher).

<sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 4178 [1903]; **37**, 966 [1904] und voranstehende Mitteilung.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 161, ferner 168, 169 [1908]. Wenn im Folgenden Seitenzahlen ohne Zusatz angegeben sind, beziehen sie sich stets auf diese Abhandlung.