

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 Anthranil¹⁾.]

(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 ist¹⁾. Nachdem ihm der Nachweis der Ininogruppe mißlungen war²⁾, hat er kürzlich³⁾ 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 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N.NO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$)

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

¹⁾ XI. Mitteilung (unmittelbar vorher).

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

³⁾ 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.

findet dann wieder Verflüssigung statt. Die Rückwandlung in Anthranil durch Reduktionsmittel wird durch Schmierbildung vereitelt. Auch die Liebermannsche Reaktion versagte, da die Substanz sich in Berührung mit Schwefelsäure total zersetzte.«

Wie Hr. H. zu der Erkenntnis gekommen ist, daß Rückbildung von Anthranil und Liebermanns Reaktion, wenn nicht Hemmnisse vorlägen, eintreten würden, hat er leider vergessen anzugeben. Seine Bemerkung über die Nitroso-Reaktion ist unrichtig; sie versagt durchaus nicht, wenn man die nötige Vorsicht (Kältemischung) anwendet; die Farbe der zum Schluß alkalisierten Lösung ist, was aus naheliegenden Gründen bekanntlich öfters vorkommt, nicht blau, sondern grün¹⁾. Auch in Bezug auf die Regeneration von Anthranil ist Hr. H. möglicherweise im Irrtum; wir haben das Nitrosamin zwar nicht reduziert, wohl aber mit Mineralsäuren behandelt, wobei es nicht »verschmiert« und sich dennoch kein Anthranil bildet²⁾.

Irgendwelche Gründe für die Aufstellung der Anthranilnitrosamin-Formel existieren also nicht — außer den Analysenzahlen (die nach des Verfassers eigener Aussage³⁾ »nicht mit völliger Sicherheit ermittelt werden konnten«) und außer der Bildungsweise, die nach Hru. H. an und für sich gar keinen einigermaßen sicheren Rückschluß gestattet.

Sagt doch dieser Autor⁴⁾ gerade mit Bezug auf Anthranil: »Die Konstitution gewisser Stoffe darf weniger nach ihrer Entstehung, als nach ihrem chemischen Verhalten beurteilt werden; denn die Formel einer Verbindung ist nicht die mit ihren verschiedenen Bildungsarten in engem Zusammenhang stehende, graphische Darstellung dieser Herleitungen, sondern die Formulierung eines neuen Moleküls, welches die Eigenschaften desselben am besten ausdrückt.«

Hr. H. hat das Gegenteil von dem getan, was er andern empfiehlt, nämlich die Konstitutionsformel des »Anthranilnitrosamins« ausschließlich auf seine Entstehungsweise und gar nicht auf das chemische Verhalten gegründet; letzteres hat er überhaupt nicht untersucht. Nicht einmal eine Schmelzpunktsbestimmung, die doch wenigstens die Reinheit des Analysenmaterials zu beurteilen erlaubt hätte, findet sich unter seinen Angabern.

¹⁾ Siehe z. B. Schmidt und Widmann, diese Berichte **42**, 499 [1909].

²⁾ Über die Ursache siehe später: S. 1683. Leider hat Hr. H. nicht gesagt, womit es reduziert hat.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 168 [1908].

⁴⁾ l. c. 154. Dies hat der Autor schon einmal Wort für Wort diese Berichte **36**, 4179 [1903] gesagt. Ich zitiere selbstverständlich immer in seinem Deutsch.

Nun die zwei Analysen. Hr. H. sagt darüber (abgesehen von der schon zitierten Selbstkritik):

»Nach einer halben Stunde mußte wegen beginnender Gelbfärbung analysiert werden. Die Substanz war dann frei von Lösungsmitteln, enthielt aber noch Feuchtigkeit und Asche. Stimmende Zahlen resultierten bei Anbringung einer Korrektur für Asche und Inrechnungsetzung der noch anhaftenden Feuchtigkeit, die sich ergibt, wenn man aus der erhaltenen Kohlendioxidmenge das entsprechende Gewicht der trocknen Substanz berechnet.

0.106 g Sbst.: 0.2206 g CO₂, 0.0315 g H₂O.

C₇H₄N₂O₂. Ber. C 56.75, H 2.70.

Gef. » 56.75, » 3.01.

Eine zweite Analyse mit aschefreier Substanz zeigte, daß die Verbindung anscheinend ein Mol. Wasser enthält.

0.1686 g Sbst.: 0.3091 g CO₂, 0.0497 g H₂O.

C₇H₄O₂N₂ + H₂O. Ber. C 50.60, H 3.60.

Gef. » 50.00, » 3.27.

Der Verfasser überläßt also dem Leser ohne Hinzufügung irgend einer Erklärung die Auswahl zwischen den Formeln C₇H₄N₂O₂ und C₇H₄N₂O₂ + H₂O, deren Kohlenstoffzahlen um 6.7 % von einander abweichen.

Die Annahme, daß das (annähernd der Formel C₇H₆N₂O₃ entsprechende) Analysenpräparat Krystallwasser enthält, ist völlig willkürlich und — wie wir sehen werden — falsch. Sie wird nur gemacht, weil Hr. H. von der Prämisse ausgeht, daß ein aus Anthranil und salpetriger Säure hergestellter Stoff das Nitrosamin des ersteren sein muß, und daß, wenn die Analysen mehr Wasser ergeben als erwartet, dies Wasser nur Krystallwasser sein kann. Hr. H. setzt also voraus, was er beweisen will.

Es braucht nicht erst gesagt zu werden, daß die Hellersche Prämisse unberechtigt ist¹⁾, und daß ein mittels salpetriger Säure erzeugter Stoff durchaus kein Nitrososubstitutionsprodukt des Stammkörpers zu sein — ja nicht einmal in eindeutigen Beziehungen zu diesem zu stehen braucht. Gerade die Reaktion zwischen Anthranil und salpetriger Säure ist von so heikler Art, daß Konstitutionsschlüsse hier besondere Vorsicht erheischen.

Die Behauptung von der »Wahrscheinlichkeit« der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \cdot N \cdot NO \\ \cdot CO \end{matrix} + H_2O$ entbehrt aber nicht nur der tatsächlichen Grundlage, sie steht auch in schroffstem Widerspruch zum Verhalten der

¹⁾ Bisweilen entstehen Nitramine; Reißert, diese Berichte **29**, 643 [1896] und die dortigen Zitate.

Hellerschen Substanz. Davon hätte sich der Verfasser durch wenige, höchstens ein Zentigramm¹⁾ erforderliche Reagensglasversuche unschwer überzeugen können; er hätte Folgendes gefunden:

1. Das »Anthraniitnitrosamin« ist eine Lackmus rötende, in Ätzlauge, Carbonaten und Ammoniak spielend lösliche Säure, deren im allgemeinen beständige Salze zum Teil prächtig krystallisieren. Bei vorsichtigem Säurezusatz fällt das Nitrosamin aus der alkalischen Lösung unverändert wieder aus.

2. Unter den Salzen ist vor allem das des Eisens charakteristisch; es scheidet sich aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes als ockergelber, in organischen Medien (Äther, Chloroform usw.) mit rotbrauner Farbe löslicher, offenbar zur Klasse der »inneren Metallkomplexsalze« gehöriger Niederschlag aus. Trotz seiner verhältnismäßig großen Beständigkeit gegen kalte, verdünnte Mineralsäure wird es durch Alkalien augenblicklich in das Salz des »Anthraniitnitrosamins« und Ferrihydroxyd zerlegt. Ebenso läßt sich das Nickelsalz mit Äther ausschütteln; das Extrakt hat eine gelbbraune Farbe.

Die Ferriverbindung gleicht in auffallendster Weise dem Nitrosophenylhydroxylamin-eisen²⁾, $C_6H_5.N \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{O} \end{matrix} \text{ bezw. } C_6H_5.N = N.O \begin{matrix} \text{O} \\ \text{Fe} \end{matrix}$

auch darin, daß es in acetonisch-essigsaurer Lösung auf Zusatz von Schwefelwasserstoff-Wasser keinen Niederschlag von Ferrosulfid³⁾ gibt; keines von beiden »Salzen« enthält (unter den genannten Bedingungen) merkbare Mengen Ferroionen.

3. Das »Anthraniitnitrosamin« wird durch Phenylhydrazin sofort und schon bei niedriger Temperatur (z. B. 0°) in ein gelbes Phenylhydrazon verwandelt, das sich wie seine Stammsubstanz sehr leicht in Alkalien löst und durch Säuren wieder gefällt wird. Auch zeigt es das unter 2) beschriebene, sehr charakteristische Verhalten gegenüber Eisenchlorid und Äther (oder Chloroform); verdünnte Mineralsäuren verändern nicht, daß die Ferriverbindung beim Schütteln in diese organischen Mittel übergeht. Die Eisenverbindung des Hydrazons gehört also offenbar ebenfalls zur Klasse der »inneren Metallkomplexsalze«.

4. Das »Anthraniitnitrosamin« wird durch Mineralsäuren schon in der Kälte rasch in verschiedene Stoffe verwandelt, unter denen

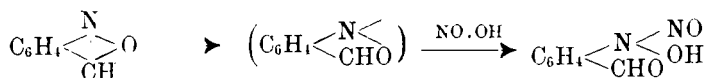
¹⁾ Diese Bemerkung bezieht sich nicht auf den letzten der folgenden 5 Versuche.

²⁾ Diese Berichte **27**, 1553 [1894]; **28**, 246, 248 [1895]; **29**, 2412 [1896]; **31**, 574 [1898].

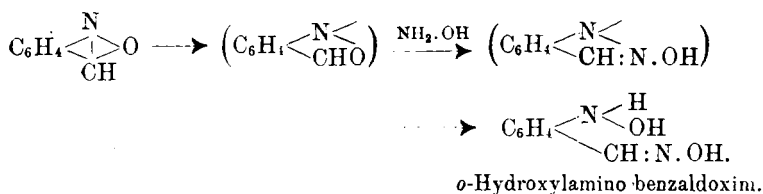
³⁾ Siehe eine demnächst erscheinende Mitteilung von Bamberger und Baudisch.

verhält und als solcher leicht mit gewissen, zur Addition geeigneten Stoffen R.R' zu $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N < R \\ \text{CHO} < R' \end{array} \right\rangle$ zusammentritt.

Der vorliegende Fall ist nichts weiter als ein neues Beispiel für dieses Verhalten. Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anthranil darf nach meiner Ansicht durch die einfachen Symbole¹⁾:

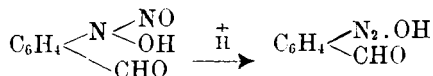


dargestellt werden und entspricht etwa der Einwirkung von Hydroxylamin²⁾ auf Anthranil:



Im Grunde genommen fällt die Hellersche Reaktion mit der von Bamberger und Elger schon vor fünf Jahren beim Methylanthranil³⁾ untersuchten zusammen, nur daß in letzterem Fall das Zwischenprodukt *o*-Aceto-nitrosophenylhydroxylamin, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N < NO \\ \text{OH} \\ \text{CO.CH}_3 \end{array} \right\rangle$, (wegen der damals gewählten Versuchsbedingungen) nicht faßbar war⁴⁾. Die von den Genannten seinerzeit gegebene Erklärung hat sich jetzt als prinzipiell zutreffend erwiesen⁵⁾.

Die schon erwähnte Eigenschaft des *o*-Aldehydonitrosophenylhydroxylamins, auffallend leicht unter der Einwirkung von Wasserstoffionen in Diazoniumsalze des *o*-Aminobenzaldehyds überzugehen:



1) Oder auch $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N \\ \text{CHO} \end{array} \right\rangle O \rightarrow \left(C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N < \\ \text{CHO} \end{array} \right\rangle \right) \rightarrow C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH.OH \\ \text{CHO} \end{array} \right\rangle$
 $\rightarrow C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N < NO \\ \text{OH} \end{array} \right\rangle$ (diese Berichte **36**, 1615 [1903]), was im Prinzip auf das Gleiche hinauskommt. S. a. die folgende Mitteilung.

2) Diese Berichte **34**, 4019 [1901].

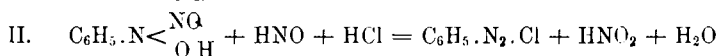
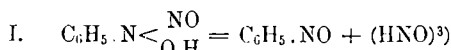
3) *ibid.* **36**, 1614 [1903].

4) Im experimentellen Teil zeigen wir, daß dies unter bestimmten Bedingungen ebenfalls sicher nachweisbar ist.

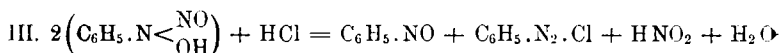
5) Vergl. Note 1.

entspricht vollkommen den bei Nitrosoarylhydroxylaminen gemachten Erfahrungen¹⁾.

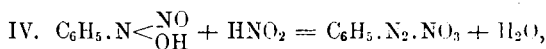
Schüttelt man z. B. die (am besten frisch aus alkalischer Lösung durch Ansäuern gefällten) Nadeln des Nitrosophenylhydroxylamins ganz kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so gehen sie als Phenylidiazoniumsalz in Lösung, während gleichzeitig die schweren Krystalle des Nitrosobenzols zu Boden sinken. Ich vermute, daß sich dieser in seinen einzelnen Phasen noch nicht hinreichend exakt²⁾ untersuchte Vorgang aus den Prozessen:



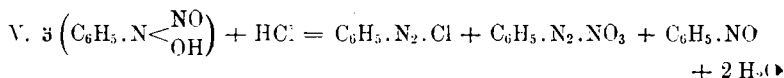
Summa:



zusammensetzt, an welche sich noch die Diazotierung des Nitrosophenylhydroxylamins⁴⁾ anschließt:

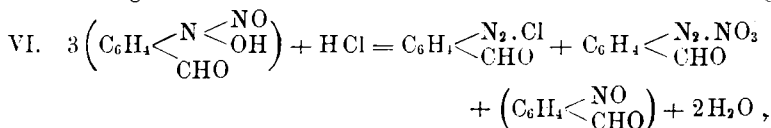


so daß der gesamte Reaktionsverlauf durch die Gleichung:



wiedergegeben ist.

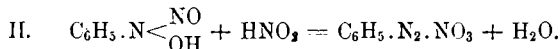
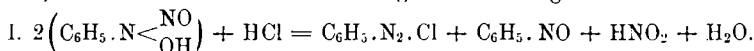
Ganz analoge Vorgänge müssen meines Erachtens bei der Wechselwirkung zwischen *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin und Säuren angenommen und diese Reaktion in Summa durch die Gleichung:



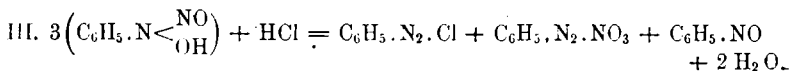
dargestellt werden.

¹⁾ Diese Berichte **27**, 1553, 1554 [1894]; **28**, 246, 248 [1895]; **31**, 575, 579, 587 [1898]; siehe auch **36**, 1615 [1903].

²⁾ I und II könnten auch durch folgende Gleichung zu ersetzen sein:



In Summa:



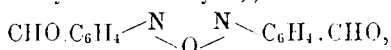
³⁾ siehe auch Posner, diese Berichte **39**, 3517, 3518 [1906].

⁴⁾ ibid. **31**, 575 [1898].

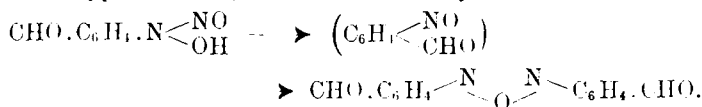
Die Leichtigkeit, mit welcher das Nitrosamin des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds durch Wasserstoffionen in Diazoniumsalze des *o*-Aminobenzaldehyds übergeht, ist wohl der Grund, weshalb ersteres bei der Einwirkung von Säuren kein Anthranil zurückbildet¹⁾.

Unter der Voraussetzung völliger Analogie von Nitrosophenylhydroxylamin und von *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin sollte man erwarten, daß letzteres durch Mineralsäuren nicht nur in diazotierten Aminobenzaldehyd, sondern zugleich in den noch unbekanntem *o*-Nitroso-benzaldehyd übergeführt wird²⁾. Tatsächlich entsteht neben dem in Lösung befindlichen Diazoniumsalz ein weiteres, auf dem Filter verbleibendes Reaktionsprodukt, das wir — da es sehr schwer zugänglich ist — bisher nicht untersuchen konnten; es ist nicht unwahrscheinlich, daß es ein Umwandlungsprodukt des erwarteten *o*-Nitroso-benzaldehyds ist — eine Vermutung, die wir selbstredend nur mit größtem Vorbehalt aussprechen. Nach meinen bisherigen Erfahrungen scheint der Nitrosobenzaldehyd selbst ein äußerst veränderlicher (vielleicht gar nicht isolierbarer) Stoff zu sein³⁾.

Für die Beurteilung der Natur des *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamins erscheint es von Bedeutung, daß es unter gewissen Umständen in *o*, *o'*-Azoxybenzaldehyd⁴⁾,



übergeht. Wir haben dies bisher allerdings nur bei einem rohen (nicht über das Kaliumsalz gereinigten, um etwa 5° zu niedrig schmelzenden) Nitrosamin festgestellt, allein die Tatsache, daß sich der Azoxyaldehyd überhaupt aus Anthranil⁵⁾ bildet, dünkt uns an sich von einiger Wichtigkeit; er entsteht vermutlich aus dem schon erwähnten (hypothetischen) *o*-Nitrosobenzaldehyd:



¹⁾ S. S. 1677.

²⁾ S. Gleichung VI (S. 1682), in der die Formel des *o*-Nitrosobenzaldehyds eingeklammert ist.

³⁾ Vergl. die vorangehende Mitteilung. Wenn man Anthranil in üblicher Weise aus *o*-Nitrosobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig darstellt, so gehen bei der Dampfdestillation der zuvor neutralisierten Lösung zu allererst grüne Tröpfchen über, deren Farbe jedoch äußerst rasch in olivbraun umschlägt.

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 4265—4268 [1906]. Auf die von Freundler entdeckte Indazolybenzoesäure und ihr Lacton gedenke ich in einer späteren Mitteilung zurückzukommen.

⁵⁾ Vergl. S. 1681, Note 1.

Man weiß ja, wie leicht einerseits Nitrosoarylhydroxylamine in Nitrosokörper und andererseits diese in Azoxykörper übergehen.

In einzelnen Fällen fanden wir geringe Mengen des Azoxybenzaldehyds im rohen Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin vor, welches sich dann selbstverständlich nicht rückstandlos in Alkalien löste.

Der *o,o'*-Azoxybenzaldehyd wurde als solcher und in Form des Phenylhydrazons isoliert und überdies noch in Indazolylbenzoesäure, bezw. deren Lacton übergeführt¹⁾.

Die bei der Einwirkung von Säuren stattfindende Diazotierung des *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamins²⁾ wird durch salpetrige Säure in auffallender Weise begünstigt; auch diese Tatsache entspricht dem Verhalten des Nitrosophenylhydroxylamins, welches zu etwa 80% im Sinne obiger Gleichung IV in Phenyl Diazoniumnitrat umgewandelt werden kann³⁾. Die Diazotierbarkeit ist bekanntlich, so weit die bisherigen Untersuchungen lehren, eine allgemeine Eigenschaft der Nitrosoarylhydroxylamine.

Außer dem Diazoniumsalz des *o*-Aminobenzaldehyds entsteht bei der Reaktion zwischen Anthranil und salpetriger Säure — und zwar in größerer Menge als die erste — eine zweite, Hrn. Heller ebenfalls entgangene Diazoniumverbindung, deren Untersuchung vorläufig aus Zeitmangel noch unterbleiben mußte; sie wurde in Form eines prächtig krystallisierten β -Naphthol-Farbstoffs isoliert, der im Gegensatz zu dem aus diazotiertem *o*-Aminobenzaldehyd entstehenden äußerst beständig ist.

Als Produkte der Reaktion zwischen Anthranil, Salzsäure und salpetriger Säure wurden aufgefunden:

1. *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin,
2. *o*-Aldehydo-phenyldiazoniumchlorid resp. -nitrat,
3. ein zweites, noch nicht untersuchtes Diazoniumsalz,
4. *o,o'*-Azoxybenzaldehyd (nur in einzelnen Fällen nachgewiesen),
5. Salicylaldehyd,
6. *Bz*-Monochlor-anthranil (?). Die letzten 2 nur in winzigen Mengen.
7. Säuren noch unbekannter Natur.

2 und 4 sind sicher sekundäre, aus 1 hervorgegangene Reaktionsprodukte; Salicylaldehyd entsteht offenbar aus Diazoniumsalz 2 und

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4265—4268 [1906]. Auf die von Freundler entdeckte Indazolylbenzoesäure und ihr Lacton gedenke ich in einer späteren Mitteilung zurückzukommen.

²⁾ S. oben S. 1682, Gleichung VI. ³⁾ Diese Berichte **31**, 575 [1898].

Chloranthranil — wenn überhaupt vorhanden — vermutlich aus Anthranildichlorid (s. unten).

Nachdem festgestellt war, daß »Anthranilnitrosamin« so wenig existiert wie »*N*-Methylantranil«, war noch ein weiterer Ausspruch Hrn. Hellers¹⁾ experimentell nachzuprüfen, da er für die Frage der Homologie oder Nicht-Homologie²⁾ von Anthranil und *Iz*-Methylantranil, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, von Bedeutung ist. Der Ausspruch lautet:

»Nach den Beobachtungen von Camps³⁾, sowie Bamberger-Elger⁴⁾ entsteht aus Methylantranil¹⁾ $(C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array})$ unter der Einwirkung von Natriumnitrit und konzentrierter Salzsäure in der Kälte

Methylantranildichlorid, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NCl}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$, eine gut kristallisierte, beständige

Verbindung; diese Substanz bildet sich auch, wenn man in die eisgekühlte Lösung von Methylantranil in Salzsäure Chlor einleitet.

Ganz anders ist das Verhalten des Anthranils; hier entsteht unter denselben Versuchsbedingungen, aber nur unterhalb -15° eine außerordentlich labile Verbindung, welche chlorfrei ist und wahrscheinlich das Nitrosamin des Anthranils darstellt. (Die Substanz enthält ein Molekül Wasser.)«

Durch die Worte »unter denselben Versuchsbedingungen« entstellt der Verfasser Tatsachen, die ihm aus der Lektüre der Bamberger-Elgerschen Arbeit *genau bekannt sein müßten*; er führt diejenigen irre, welche sich nicht die Mühe nehmen, die beiden Literaturstellen nachzulesen. Die von Hrn. Heller zitierten Versuche von Bamberger-Elger²⁾ bzw. Heller⁶⁾ selbst sind nicht unter »gleichen«, sondern unter so grundverschiedenen Bedingungen ausgeführt, daß sie

¹⁾ S. 161. ²⁾ Siehe die voranstehende Mitteilung.

³⁾ Eine merkwürdige Ausdrucksweise: Camps hat diesen Körper entdeckt, ihn aber (mit allem Vorbehalt) »auf Grund einer vorläufigen Stickstoff-Analyse« als Diacetoazoxybenzol, $C_{16}H_{14}N_2O_3$, oder als Nitrosoacetophenon, $C_8H_7NO_2$, angesprochen. Bamberger und Elger zeigten dann (diese Berichte **36**, 1611 [1903], daß er Chlor enthält (einige 30 %) und Methylantranildichlorid ist.

⁴⁾ Hr. Heller sagt »Methylanthroxan«. Ich verweise in Bezug auf diese Bezeichnung auf den Abschnitt »Nomenklatur« am Schluß der voranstehenden Mitteilung.

⁵⁾ Diese Berichte **36**, 1613, 1621 [1903].

⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 161 und 168 [1908].

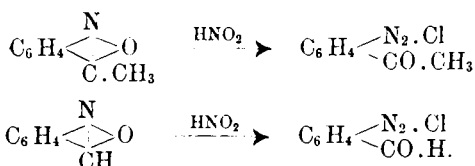
-- wie wir gleich sehen werden -- gar nicht zu analogen Resultaten führen *konnten*:

Bamberger-Elger behandelten Methylantranil mit Nitrit und *rauchender* Salzsäure und erhielten das Dichlorid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C.CH}_3 \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{NCl}_2 \end{matrix}$; sie

betonen ausdrücklich durch Kursivdruck, daß die Reaktion »unter Mitbeteiligung der Salzsäure« vor sich geht, indem das Gemisch von Nitrit und 39-prozentiger Salzsäure als Chlorerzeuger wirkt; der Beweis wurde von ihnen durch Darstellung des nämlichen Additionsprodukts aus Methylantranil und Chlor geführt.

Heller dagegen unterwarf Antranil der Einwirkung von Nitrit und 23-prozentiger Salzsäure und erhielt das oben besprochene Nitrosamin des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds — sogenanntes »Antranilnitrosamin«. Unter den Hellerschen Versuchsbedingungen kann gar kein Antranildichlorid in wesentlichem Betrag entstehen, da Salzsäure von der genannten Verdünnung mit Nitrit keine quantitativ nennenswerten Menge Chlor entwickelt.

Bamberger und Elger haben in der zitierten Arbeit¹⁾ ferner gezeigt, daß aus Methylantranil, salpetriger Säure und rauchender Salzsäure neben dem Dichlorid auch das Diazoniumsalz des *o*-Aminoacetophenons, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}_2.\text{Cl} \\ \diagdown \text{CO.CH}_3 \\ \diagup \end{matrix}$, entsteht²⁾. Diese für die vorliegende Frage recht wichtige Beobachtung wird von Hrn. Heller gar nicht erwähnt; sie beweist, daß — wenn die salpetrige Säure Gelegenheit hat, ihre spezifische Natur zu betätigen — sie dies beim Methylantranil und Antranil in analoger Weise tut, denn auch aus letzterem bilden sich (unter der Einwirkung von Natriumnitrit und 23-prozentiger Salzsäure neben dem Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin) Diazoniumsalze und zwar — wie schon erwähnt — auch dasjenige des *o*-Aminobenzaldehyds:



¹⁾ Diese Berichte **36**, 1613, 1621 [1903].

²⁾ Diese Berichte **36**, 1621 [1903]. Offenbar, wie dort (S. 1615) schon angeführt, aus $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO} \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagup \text{CO.CH}_3 \end{matrix}$ entstanden.

Hr. Heller hätte es vielleicht nicht übersehen und seine Beobachtungen vielleicht richtig gedeutet, wenn er den Wegweiser, der sich ihm in der Arbeit von Bamberger und Elger darböt, eifriger benutzt hätte¹⁾.

Statt jener Behauptung von dem »ganz andersartigen« Verhalten des Anthranils und Methylantranils hätte Hr. H. feststellen sollen, ob die zwei Basen, wenn sie sich unter wirklich gleichen Bedingungen befinden, nicht auch tatsächlich gleichartiges Verhalten zeigen. Logischer Weise wären speziell folgende Fragen experimentell zu prüfen gewesen:

Wie verhält sich Anthranil gegen Nitrit und rauchende Salzsäure?

Wie verhält es sich gegen Chlor?

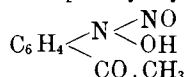
Wie verhält sich Methylantranil gegen Nitrit und 23-prozentige Salzsäure?

Wir haben diese drei Versuche — und zwar mit folgendem Ergebnis — ausgeführt:

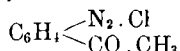
1. Anthranil verwandelt sich unter der Einwirkung von Nitrit und rauchender Salzsäure in Anthranil-dichlorid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NCl}_2 \\ \diagdown \diagup \\ \text{O} \\ \text{CH} \end{matrix}$, etwas Monochlor-anthranil, $C_6H_3Cl \begin{matrix} \text{N} \\ \diagdown \diagup \\ \text{O} \\ \text{CH} \end{matrix}$, *o*-Aldehydo-phenyl-diazoniumchlorid, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}_2 \cdot \text{Cl} \\ \diagdown \diagup \\ \text{CHO} \end{matrix}$, und noch ein zweites Diazosalz; das erste Diazosalz entsteht ohne Zweifel aus *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin, das unter diesen Bedingungen in den genannten Diazokörper übergeht.

2. Anthranil wird durch Chlor in sein Dichlorid (und wenig Monochlor-anthranil) verwandelt.

3. Methylantranil setzt sich mit Nitrit und 23-prozentiger Salzsäure in *o*-Aceto-nitrosophenylhydroxylamin,



und das Diazoniumsalz²⁾ des *o*-Amino-acetophenons,

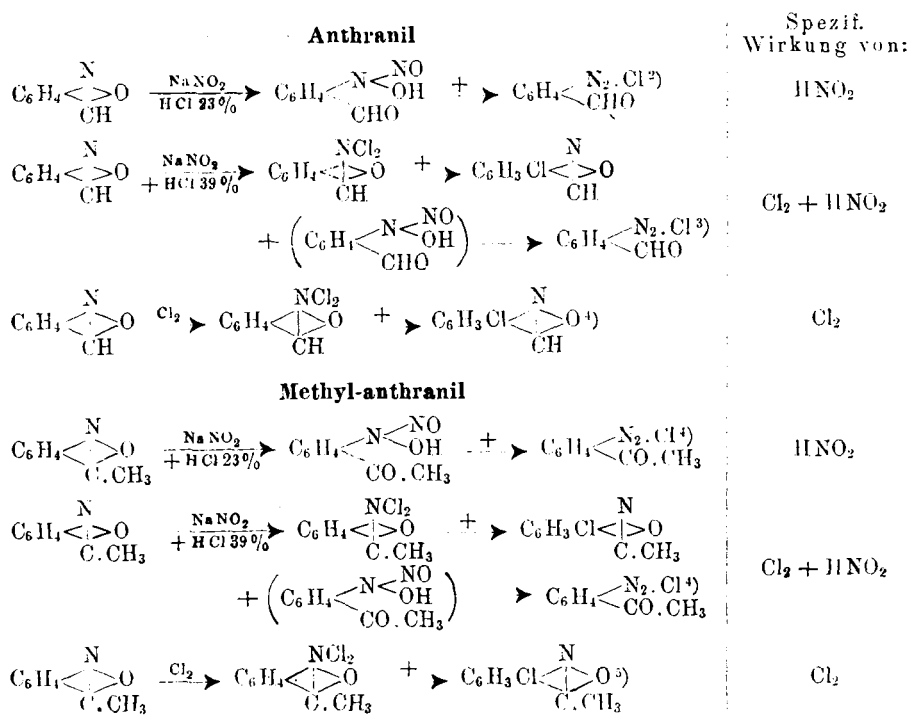


um.

¹⁾ Vergl. S. 1680, Note 2.

²⁾ Die Bildung dieses Diazosalzes ist schon früher von Bamberger und Elger mitgeteilt, diese Berichte **36**, 1621 [1903].

Das Verhalten des Anthranils und Methylanthranils sowohl gegen Chlor als gegen Nitrit und Salzsäure — sei es solche von 23 oder 39 % — ist also *völlig gleichartig*, wenn man die Basen *denselben* Versuchsbedingungen aussetzt; unsere Resultate sind ein weiterer Beweis für die Berechtigung der früher¹⁾ ausgesprochenen Behauptung vom Homologie-Verhältnis beider. Die etwas komplizierten Verhältnisse lassen sich am besten in folgender Zusammenstellung übersehen, welche auch die früheren Ergebnisse von Bamberger und Elger über Methylanthranil enthält:



¹⁾ Diese Berichte **36**, 1612 [1903].

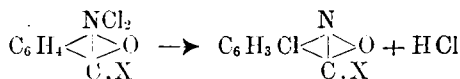
²⁾ Heller, Journ. für prakt. Chem. [2] **77**, 145 [1908] und diese Mitteilung. Auch entsteht ein zweites, noch nicht untersuchtes Diazoniumsalz, dessen Bildung wohl auf den »latenten« Aldehydcharakter des Anthranils zurückzuführen ist.

³⁾ Diese Mitteilung. Auch entsteht das zweite, schon genannte Diazosalz.

⁴⁾ Diese Mitteilung S. 1695—1696.

⁵⁾ Bamberger und Elger, diese Berichte **36**, 1611 [1903] und diese Mitteilung.

Die durch Klammern gekennzeichneten Substanzen sind unter den obwaltenden Versuchsbedingungen nicht nachweisbar. Im Kern gechlortes Anthranil bezw. Methylantranil entsteht stets in verschwindender Menge neben dem betreffenden Dichlorid, weil die Reaktion ¹⁾

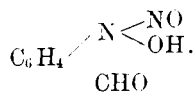


selbst bei Anwendung eiskalten Wassers nicht ganz zu vermeiden ist.

Unsere im Folgenden mitgeteilten Versuche bedürfen noch in manchen Punkten — das wissen wir sehr wohl — der Vervollständigung; trotzdem glaubten wir, ihre Veröffentlichung nicht länger hinausschieben zu sollen, da Hrn. Hellers letzte Anthranil-Publikation, die sovieler theoretische und auch wesentliche experimentelle Irrtümer enthält, bereits vor 1 1/4 Jahren im Journ. f. prakt. Chem. erschienen ist; ein Auszug davon wurde sogar schon im September 1907 in der Chemikerzeitung publiziert ²⁾).

Experimenteller Teil.

Versuch I: *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin,



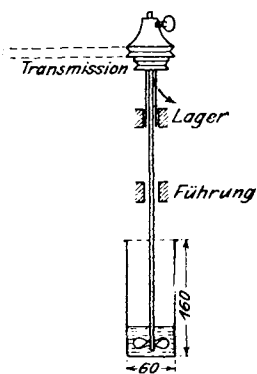
Kurz nach dem Erscheinen des erwähnten Auszugs bat ich den Verfasser um die ausführliche Vorschrift zur Darstellung des von ihm entdeckten »Anthranilnitrosamins«, da ich beabsichtigte, den Versuch genau nach seinen Angaben zu wiederholen; Hr. H. entsprach dieser Bitte bereitwillig, indem er mir die bald nachher im Journ. f. prakt. Chem. ³⁾ veröffentlichte Vorschrift übersandte. Diese hat sich gut bewährt und leidet nur an dem Fehler allzugroßer Kürze; es sollten zwei Punkte hervorgehoben werden, welche nach unseren Erfahrungen — wir haben das Nitrosamin 42-mal dargestellt — von sehr wesentlicher Bedeutung sind: das Nitrit muß nicht nur »fein pulverisiert«, sondern gesiebt oder noch besser gebeutelt sein, und die Flüssigkeit, in welche es eingetragen wird, muß andauernd in heftiger Bewegung erhalten werden, was ohne Maschinenrührer — Hr. H. empfiehlt nur »gutes Umschütteln« — nicht sicher zu erreichen ist. Allerdings wurden auch ohne diese Maßnahmen häufiger sowohl quantitativ wie qualitativ befriedigende Resultate erzielt, des öftern aber, als nur mit der Hand geschüttelt und gesiebtes oder gar nur pulverisiertes Nitrit verwendet wurde, bei anscheinend gleicher Arbeitsweise ein gelbes und bisweilen

¹⁾ Diese Mitteilung S. 1695 u. 1696.

²⁾ Band 75, 923 [1907]. ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 77, 145 [1908].

nicht einmal durchgehends krystallinisches Reaktionsprodukt erhalten, dessen Reinigung schwierig und mit sehr großen Verlusten verbunden war. Hr. H. hätte obige Maßregeln vielleicht auch empfohlen, wenn er das Nitrosamin so häufig wie wir dargestellt hätte; wir sind zu der Überzeugung gelangt, daß die Reaktion bei Befolgung unserer Vorschrift ohne »Launen« verläuft.

Hr. H. verwendete für jeden Versuch nur 1.2 g Anthranil; man kann indes unbedenklich 3 g nehmen. Die schließlich von uns benutzte Arbeitsweise geben wir, um anderen Mißertolge zu ersparen, in ausführlicher Form wieder:



37 g 23-prozentiger Salzsäure und 3 g Anthranil werden in einem laugen und schmalen, eigens zu diesem Zweck geblasenen Becherglas auf etwa -16 bis -17° (Kältemischung -19 bis -20°) abgekühlt¹⁾ und unter beständigem Turbinieren mit einem wirksamen Rührer — der unsrige war am Ende mit 4 schräg angeschmolzenen Flügelschaufeln versehen — vollständig in Lösung gebracht. Im Lauf von 20–25 Minuten setzt man alsdann 1.75 g reinstes (»geschmolzenes«), gebeuteltes Natriumnitrit hinzu; letzteres befand sich in einem Hornlöffelchen, das so an

den rotierenden Rührer gehalten wurde, daß das Pulver in Form eines Sprühregens in die kaum ein Drittel des Becherglases einnehmende Flüssigkeit hinabfiel. Temperatur der Flüssigkeit am Schluß -15° .

Die Lösung verwandelt sich bald in eine gelbliche, bald stärker gelbe Emulsion, später scheiden sich Nadeln ab, und zum Schluß besteht der Gefäßinhalt aus einem dicken Krystallbrei. Bildung freier »salpetriger« Säure ist, wie der Geruch zeigt, unvermeidlich. Man saugt auf einem, mit einem Gemisch von Eis und Wasser umgebenen und mit Filterscheibe versehenen Glastrichter ab, wäscht mit 5–6 ccm obiger Salzsäure von -17° , dann mit Eiswasser so lange nach, bis der Ablauf keine Chlorionen mehr enthält; da hierzu ziemlich viel Wasser nötig ist, gehen nicht ganz unbeträchtliche Mengen des merkbar löslichen Nitrosamins wieder in Lösung. Man achte darauf, daß nicht einzelne Teilchen des Niederschlags an den oberen, über 0° warmen Rand des Trichters gelangen; sie färben sich sonst bald gelb und werden harzig. Rückstand R. Filtrat nebst Waschsäure und wenig Waschwasser F (s. S. 1697). Die Hauptmenge des Waschwassers, in dem das Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin an seinen Reaktionen

¹⁾ Anthranil erstarrt in der Nähe von -20° .

scharf nachweisbar ist und in dem sich bald eine winzige Menge von Kryställchen (*Bz-Chlor-anthranil?*) ausgeschieden hat, wurde verworfen.

Das aus feinen Nadeln bestehende Nitrosamin verriebel wir im Eiskeller (Temperatur $+ 5^{\circ}$) so lange (fast $\frac{1}{2}$ Stunde) auf häufig erneuertem Ton, bis es staubtrocken war. Es roch alsdann nicht mehr nach Anthranil, war fast farblos, löste sich restlos und augenblicklich in Ammoniakwasser und schmolz nur $\frac{1}{2}$ Grad niedriger als das Analysenpräparat. Gewicht 2.8 g.

Hr. Heller »konnte die Verbindung nur in der Weise für die Analyse herrichten, dass die frisch abesogenen Krystalle 2 Minuten lang auf gekühltem Ton getrocknet, dann in kaltem Chloroform gelöst und die filtrierte, etwas Feuchtigkeit enthaltende Flüssigkeit mit Petroläther versetzt wurde. In einer Kältemischung krystallisierten dann feine Nadeln aus«. Wir arbeiteten anfangs auch nach dieser Vorschrift, zogen es indes später vor, zur Bereitung von Analysenmaterial¹⁾ das prächtig krystallisierende Kaliumsalz darzustellen, das man in einer trocknen und kohlenstofffreien Atmosphäre — dem Schmelzpunkt der daraus dargestellten Säure und der Eisenreaktion nach zu urteilen — lange Zeit, z. B. ein halbes Jahr aufbewahren kann, und aus dem die Säure jederzeit in tadellosem Zustand wieder herstellbar ist. Wir durchfeuchteten das rohe Nitrosamin in einer gekühlten Reibschale mit etwas Alkohol, verrieben es rasch und sorgfältig, lösten es dann so schnell wie möglich in 20 ccm auf $- 15^{\circ}$ vorgekühltem, absolutem Alkohol, der es ziemlich leicht aufnimmt, filtrierten etwas Tonstaub²⁾ durch ein Faltenfilterchen ab und ließen die Lösung in 20 ccm ebenfalls stark abgekühltes, 0.9 g Kaliumhydroxyd enthaltendes alkoholisches Kali unter Umschwenken einfließen. Das Kaliumsalz des Nitrosamins schied sich alsbald in weißen³⁾, glänzenden Nadelchen ab, welche den Gefäßinhalt in ein dickes Magma verwandelten; man befördert die Abscheidung durch Reiben mit dem Glasstab und saugt die stets in einer Kältemischung befindliche Lösung unter möglichstem Ausschluß von Kohlendioxyd nach etwa 5 Minuten ab. Das zurückbleibende

¹⁾ Für sonstige Zwecke ist das Rohprodukt als solches zu verwerten.

²⁾ Bisweilen blieben bei diesem ganz geringe Mengen einer anscheinend krystallisierbaren Substanz zurück.

³⁾ Einmal erschien es in messinggelben Krystallen; die Farbe war auch durch Umkrystallisieren aus Alkohol nicht wegzubringen. Das Präparat verhielt sich auch insofern abnorm, als es (und ebenso das aus ihm dargestellte, weiße Bleisalz) im Vakuum über Schwefelsäure innerhalb 10 Tagen dauernd an Gewicht abnahm. Ein von vornherein weißes Kaliumsalz wurde stets sehr bald gewichtskonstant.

Salz ist nach dem Auswaschen mit gut gekühltem Alkohol analysenrein; sollte es sich nicht klar in Alkohol lösen oder nicht rein weiß sein, so muß es nochmals aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert werden. Aus dem alkoholischen Filtrat können weitere Mengen mittels Äther gefällt werden, doch ist zu bemerken, daß diese Fällung bisweilen in Form eines dunkelbraunen, zähen, am Boden haftenden Sirups erschien, der sich nicht in krystallisierte Form bringen ließ und doch, wie sein Verhalten zeigte, im wesentlichen aus obigem Salz bestand. Meist bildete die Ätherfällung weiße, seideglänzende Nadeln.

Läßt man das Filtrat des durch alkoholisches Kali erzeugten Niederschlags einige Zeit — z. B. 1½ bis 2 Stunden — stehen, so läuft man Gefahr, daß der durch Zusatz von Äther erzeugte Niederschlag erhebliche Mengen von *o*-Aldehydo-isodiazobenzolkalium, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N_2 \cdot OK \\ CHO \end{array} \right.$ enthält, das leicht als Reduktionsprodukt des Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamins entsteht und sich von diesem vor allem durch das Fehlen der Eisen- und Hautreaktion unterscheidet.

Bei vorsichtigem Ansäuern der wäßrigen, nicht allzu verdünnten Lösung des reinen Kaliumsalzes mit Mineralsäuren oder besser mit Metaphosphorsäure krystallisiert sogleich das Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin in weißen, glänzenden Nadeln vom richtigen Schmelzpunkt aus. Es soll nicht verschwiegen werden, daß die Methode der Reinigung über das Kaliumsalz mit einem Materialverlust von schätzungsweise 25—30% verbunden ist.

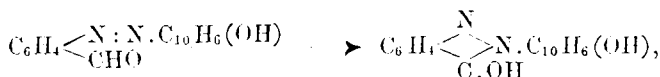
In Bezug auf die Eigenschaften des Nitrosamins ist dem in der Einleitung Gesagten Folgendes hinzuzufügen: Es schmilzt bei 52.5° (Vorbad 44°) unter Aufschäumen, bereits einige Grade vorher sieternd und sich bräunend. Es ist geruchlos; die Angabe¹⁾ von einem »unangenehmen, an Mohn erinnernden Geruch«, deutet ebenso wie die Bemerkung über das »sofortige Sich-gelb-Färben bei Zimmertemperatur« darauf hin, daß das Hellersche Präparat nicht völlig rein war. In kaltem Wasser ist das Nitrosamin schwer, in warmem leicht — unter Zersetzung (Bildung von Salicylaldehyd und wohl noch anderem²⁾) — löslich. Mineralsäuren verwandeln es schon in der Kälte ziemlich rasch in *o*-Aldehydo-phenyldiazoniumsalz, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N_2 \cdot X \\ CHO \end{array} \right.$, und andere, noch zu untersuchende Stoffe; daher empfiehlt es sich, die Fällung des Nitrosamins aus alkalischer Lösung bei niedriger Temperatur und

¹⁾ S. 168.

²⁾ Denn die warme Lösung ist schwach gelblich, und die Salicylaldehyd-Reaktionen sind zwar deutlich, aber nicht stark.

unter Vermeidung von beträchtlichem Säureüberschuß vorzunehmen, ferner den Niederschlag sofort mit Eiswasser auszuwaschen; der zerstörenden Wirkung der Wasserstoffionen beugt man zweckmäßig vor, indem man Metaphosphorsäure — »glasige« Säure des Handels — verwendet. Gießt man ein wenig der wäßrigen Lösung oder Suspension des Nitrosamins, die, ohne daß es schadet, etwas Mineralsäure enthalten darf, unmittelbar nach seiner Bereitung in alkalisches α -Naphtholat, so ist keine Kupplung zu beobachten, da alsdann noch keine merkbaren Mengen des *o*-Aldehyddiazoniumsalzes entstanden sind; wiederholt man aber den Versuch, nachdem die Flüssigkeit 1—2 Minuten mit Salz- oder Schwefelsäure in Berührung war, so tritt ein intensives Rot auf, das im Verlauf weniger Augenblicke zu schwach bräunlichem, nicht mehr rot getöntem Gelb verblaßt und daher bei allzu kleinem Versuchsmaßstab und bei nicht hinreichender Aufmerksamkeit — besonders, wenn β - statt α -Naphthol benutzt wird — übersehen werden kann; bei Verwendung größerer Mengen Nitrosamin (z. B. 2.5 g) kann man sich jedoch überzeugen, daß der vergängliche Azofarbstoff von ganz geringen Mengen eines zweiten, sehr beständigen begleitet wird ¹⁾.

Das farblose Umwandlungsprodukt des Naphthol-Farbstoffs ist nach Untersuchungen ²⁾ von Weiler und Kobylinski sehr wahrscheinlich ein Indazolderivat, im Sinne der Zeichen:



Oxynaphthyl-*Iz*-*C*-Oxyindazol,

entstanden.

Trägt man *o*-Aldehydonitrosophenylhydroxylamin in eine eisessigsaure Lösung von α -Naphthylamin ein, so entsteht nach wenigen

¹⁾ Wenn man Anthranil selbst mit salpetriger Säure behandelt, entsteht — je nach Umständen mehr oder weniger — außer dem *o*-Aldehydphenyldiazoniumnitrat (das den rasch vergänglichen Naphthol-Farbstoff liefert) das zweite, den beständigen Naphthol-Farbstoff liefernde Diazosalz in relativ erheblicher Menge. Dann verblaßt die Kupplungsfarbe nicht; es tritt höchstens im ersten Moment eine ganz geringe (oder auch gar keine) Intensitätsabnahme des Rots ein, die nur bei schärfstem Aufpassen bemerkbar wird. Vergl. die Einleitung und die folgende Mitteilung.

²⁾ Ich habe schon vor vielen Jahren beobachtet, daß die aus diazotiertem *o*-Aminobenzaldehyd und Naphtholen erhältlichen Farbstoffe äußerst leicht in ungefärbte Stoffe übergehen; die Ursache dieser sehr charakteristischen Erscheinung ist dann von meinem früheren Privatassistenten D. Weiler, nachdem er Zürich verlassen hatte, gemeinsam mit Kobylinski (vergl. dessen Dissertation, Rostock 1901) untersucht worden.

Augenblicken infolge der Bildung von Diazoniumsalz intensives Rotviolett.

Bei der Zersetzung des Nitrosamins mit Säuren, die noch studiert wird, entsteht aus Gründen, die sich aus dem Vorigen von selbst ergeben, kein Anthranil in irgend nennenswertem Betrag.

Sehr charakteristisch ist das in der Einleitung erwähnte Verhalten des Nitrosamins gegen Eisenchlorid: zum Nachweis des ersteren versetzt man seine wäßrige Lösung oder Suspension mit etwas verdünnter Mineralsäure (die auch fortbleiben kann) und mit Äther, mischt durcheinander (um eine etwaige Färbung, die dieser selbst erzeugt, festzustellen) und gibt ein wenig stark verdünntes Eisenchlorid hinzu; beim Durchschütteln nimmt der Äther, je nach der Konzentration, eine gelbbraune bis dunkelroibraune Farbe an; die von der wäßrigen, Diazoniumsalz enthaltenden Lösung getrennte Ätherschicht hellt sich beim Schütteln mit alkalisiertem Wasser unter Abscheidung von Ferrihydroxyd auf, und die abgelassene, vom Eisenniederschlag filtrierte, hellbraune, wäßrige Lösung zeigt nun wieder die charakteristischen Reaktionen des Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamins. Einige Versuche, das Eisensalz (z. B. mittels Petroläther) in krystallisierte Form zu bringen, hatten bisher keinen befriedigenden Erfolg.

Führt man den Versuch bei Abwesenheit von Mineralsäuren und möglichst rasch unter Kühlung aus, so ist kein Diazoniumsalz nachweisbar.

Die große Unbeständigkeit des Nitrosamins ist bereits von Hrn. H. erwähnt; eine analysenreine, im Präparatengläschen befindliche Probe zersetzte sich einmal plötzlich unter Feuererscheinung, als sie kurze Zeit in der Hand gehalten wurde; der Rückstand gab beim Erhitzen ein Sublimat gelber Nadeln (Indazolyl-benzoesäure-lacton?). Unser reines Präparat nahm, als es auf Ton unter Lichtabschluß bei Zimmertemperatur mehrere Stunden aufbewahrt wurde, allmählich eine ganz schwach bräunliche Nuance an, schien aber im übrigen unverändert zu bleiben; daß diese Beständigkeit nur scheinbar war, zeigte die Eisenreaktion, die bereits nach 3—4 Stunden ziemlich schwach und nach 24 Stunden ganz erloschen war; auch löste sich die Substanz nach 6—7-stündigem Aufbewahren nicht mehr vollständig in Lauge; sie färbte sich vor der Verflüssigung beim Erhitzen schwarz und schmolz bei ungefähr 100°; nach kürzerer Zeit (4—5 Stunden) lag der Schmelzpunkt bei etwa 85°. Das nicht ganz reine Produkt zersetzt sich noch erheblich schneller.

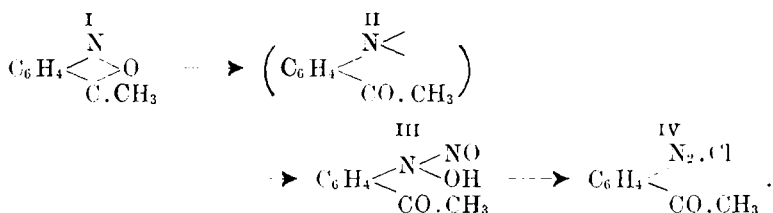
Ein bei —16° bis —12° aufbewahrtes Analysenpräparat zeigte die charakteristischen Reaktionen nach 3 Stunden noch sehr deutlich.

Daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anthranil zunächst Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin und aus diesem erst Dia-

zoniumsälze entstehen, kann auch im Reagensglas gezeigt werden, wenn man folgende, aufs peinlichste zu beachtende Versuchsordnung trifft, deren Ermittlung unverhältnismäßig viel Zeit erfordert hat: Vier Tropfen Anthranil werden in 20 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 1 ccm Wasser, d. h. in etwa 22-proz. Säure, gelöst bzw. suspendiert und bei einer Temperatur von -10° unter beständigem, lebhaftem Schütteln mit 6—7 Tropfen einer 1-proz. Natriumnitritlösung — also einem erheblichen Unterschub — ziemlich schnell nacheinander versetzt. Während der ganzen Zeit belasse man das Reagenrohr im Kältegemisch. Es tritt sofortige Gelbfärbung und Trübung (Anthranil) ein; Geruch nach salpetriger Säure darf nicht bemerkbar werden, sonst würde ein großer Teil des Nitrosamins sogleich zum Diazosalz reduziert. Nunmehr wird sobald als möglich mit Äther von 0° bis -10° durchgeschüttelt, das hellgoldgelbe Extrakt rasch von der ebenfalls gelben, wäßrigen Schicht, in welcher Diazoniumsalz mittels »Kupplung« nachweisbar ist, getrennt und mit wenigen Tropfen stark verdünnten Eisenchlorids versetzt; der Äther nimmt alsbald die charakteristisch-braune Farbe an. Man wäscht ihn mit Eiswasser, bis α -Naphtholat nicht mehr gerötet wird und verfährt im übrigen nach obigen Angaben (Ausschütteln mit Lauge; S. 1694).

Hrn. Hellers Bemerkung¹⁾, daß das Nitrosamin »nur unterhalb -15° entsteht«, ist also nicht wörtlich zu nehmen.

In völlig gleichartiger Weise verwandelt sich, wie man durch einen analogen Reagensglasversuch zeigen kann, *1z*-Methylantranil unter Einwirkung von salpetriger Säure in *o*-Aceto-nitrosophenylhydroxylamin und *o*-Aceto-phenyldiazoniumchlorid:



Wir erwähnen dies — abgesehen von der Homologie-Frage — besonders, weil der Nachweis der überaus vergänglichen Zwischenphase III von Bamberger und Elger²⁾ seinerzeit zwar vermutet, aber nicht bewiesen worden ist. Auch hier läßt sich, wie beim Anthranil-Versuch, sehr schön beobachten, daß die wäßrige, aus der braunen, ätherischen Ferrisalzlösung mittels Natronlauge hergestellte Schicht, nachdem sie unter Eiskühlung angesäuert ist, im ersten Augenblick nicht oder fast

¹⁾ S. 161.

²⁾ Diese Berichte **36**, 1615 [1903].

nicht, nach wenigen Minuten aber sehr intensiv mit α -Naphtholat »kuppelt«; die Farbe verschwindet in diesem Fall selbstverständlich nicht, da der aus dem Diazoniumsalz des *o*-Aminoacetophenons entstehende Naphthol-Farbstoff¹⁾ beständig ist.

Die Analogie mit dem Anthranil läßt nichts zu wünschen übrig.

Anfangs, als wir die Darstellung des Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamins noch nicht vollständig beherrschten, kam es zuweilen vor, daß das Rohprodukt sich nicht vollständig in Alkalien oder Ammoniak auflöste. Der graugelb gefärbte, stets nur ganz unbedeutende Rückstand verwandelte sich beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in gelbe, bei 90° schmelzende, wegen Materialmangel sich weiterer Reinigung entziehende Nadeln, deren alkoholische Lösung auf Zusatz von (in wenig Alkohol gelöstem) Phenylhydrazin beim Reiben schöne, gelbe, direkt bei 167° schmelzende Krystalle lieferte. Wir halten es für wohl möglich, daß dieser freilich kaum untersuchte Begleiter des Nitrosamins zur Hauptsache aus *o, o'*-Azoxybenzaldehyd²⁾ besteht.

Salze des *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamins.

Kaliumsalz, $C_7H_5N_2O_3K$ (s. oben). Weiße, seideglänzende Nadeln aus Alkohol, in dem es sich kochend leicht, in der Kälte sehr schwer löst. Spielend in Wasser löslich. Färbt sich an der Luft äußerst schwach gelblich, was man schon beim Auswaschen des mit alkoholischem Kali gefällten Salzes bemerkt.

Das feuchte Salz hat die (jedenfalls auch den anderen löslichen Salzen zukommende) zum Nachweis gut brauchbare Eigenschaft, die Epidermis und die Nägel beim Eintrocknen dunkel grasgrün zu färben. Die Säure selbst färbt — wohl wegen ihrer geringen Löslichkeit — viel schwächer.

Die übrigen Salze wurden an der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes hergestellt.

Silbersalz, $C_7H_5N_2O_3Ag$. Weiße, gelatinöse Fällung, in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem ziemlich leicht (unter teilweiser Zersetzung, Bräunung) löslich. Bei raschem Arbeiten mit kleinen Mengen gelingt es, das Salz in langen, weißen, seideglänzenden Nadeln zum großen Teil unzersetzt aus Wasser zu erhalten. Es bräunt sich schon beim Auswaschen, daher das frisch gefällte Präparat ganz farblos ist.

0.2308 g Subst.: 0.2626 g CO_2 , 0.0436 g H_2O .

$C_7H_5N_2O_3Ag$. Ber. C 30.77, H 2.11, Ag 39.53.

Gef. » 31.03, » 1.84, » 39.88.

Bleisalz, $(C_7H_5N_2O_3)_2Pb$. Chlorsilberähnliche Fällung, sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser löslich. Erscheint aus er-

¹⁾ Ibid. 1621.

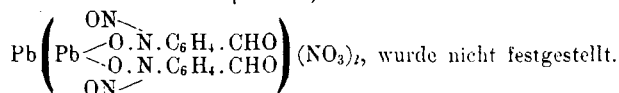
²⁾ Diese Berichte **39**, 4265 [1906].

kaltendem Wasser in weißen, seideglänzenden Nadeln; in die nämliche Form geht auch die käsige Fällung bei kurzem Stehen über.

0.1584 g Subst.: 0.0887 g PbSO_4 .

Ber. Pb 38.53. Gef. Pb 38.24.

Das Salz löst sich äußerst leicht in einer Lösung von Bleinitrat auf. Ob sich hier ein Komplexsalz, das zwei Bleiatome im Kation enthält, bildet:



Die folgenden Salze sind, wie ausdrücklich hervorgehoben sei, nur ganz flüchtig untersucht.

Nickelsalz: Hellgraue, in Äther mit bräunlichgelber Farbe lösliche Fällung; gießt man die Lösung des Kaliumsalzes in die des Nickelsalzes, so entsteht kein Niederschlag: bei Zusatz von mehr Kaliumsalz scheidet sich wieder das graue, ätherlösliche Salz ab; dieses löst sich, einmal gefällt, nicht mehr restlos in Nickellösung auf.

Kobaltsalz: Ganz helle Fällung, die je nach Umständen bei Zusatz von mehr Kobaltsalz teilweis oder ganz mit roter Farbe wieder in Lösung geht; nach ganz kurzer Zeit verwandelt sich die (nicht zu verdünnte) Lösung in einen Brei strohgelber Nadelchen, die in Äther unlöslich sind.

Gibt man zur Lösung des Kobaltsalzes ganz wenig von der Lösung des Kaliumsalzes, so entsteht eine alsbald wieder verschwindende Fällung; bei Zugabe von mehr Kaliumsalz erscheinen wieder jene Krystallrosetten.

Cuprisalz: Bläulich grauer, in der Flüssigkeit fast farblos erscheinender Niederschlag, unlöslich im Überschuß.

Mercuri- und Bariumsalz: Weiße, im Überschuß nicht lösliche Fällungen. Ersteres ist schwerer löslich als das zweite; beide krystallisieren in glänzenden Nadeln aus Wasser, das Bariumsalz in wavelitartigen Rosetten.

Einzelne dieser Salze, z. B. Silber- und Bleisalz, leuchten beim trocknen Erhitzen auf, daher bei der Analyse Vorsicht geboten ist. Das Bleisalz ließen wir erst 3—4 Stunden über konzentrierter Schwefelsäure stehen, bis es mit der Säure abgeraucht wurde. Das Kaliumsalz ergab, nach dieser Methode analysiert, ein Manko von etwa 1 %, da Spritzverluste unvermeidlich sind; ein Versuch, das Salz durch ganz vorsichtiges, trocknes Erhitzen zu zersetzen, endete mit explosionsartigem Zerfall.

Verarbeitung des Filtrats F (S. 1690) vom o-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin.

F enthält, abgesehen von Anthranil und vielleicht etwas Chloranthranil (?), wenig Salicylaldehyd, eine oder mehrere Säuren und zwei Diazoniumsalze, deren Trennung dadurch ermöglicht wird, daß das eine, das o-Aldehydophenyl-diazoniumchlorid, unter intermediärer Bildung von o-Aldehydophenylazonaphthol durch alkalisches β -Naphthol sehr leicht, z. B. in Berührung

mit Natronlauge oder mit Äther, in Weiler-Kobylińskis alkalilösliches, farbloses β -Oxynaphthyl-1z-C-Oxyindazol, $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ | \\ >N \end{matrix} C_{10}H_6(OH)$, übergeht, während das andere Diazosalz mit β -Naphthol einen beständigen Azofarbstoff erzeugt.

Das ölig getrübt Filtrat F wurde dreimal bei etwa 0° ausgeäthert (Äther A. s. unten), die hellgelbe, saure Lösung S in die eisgekühlte Lösung von 15 g Natriumhydroxyd und 2,5 g β -Naphthol in 100 ccm Wasser gegossen; dadurch fielen grüngoldig schimmernde, rote Krystalle aus, welche erst mit alkalisiertem, dann mit reinem Wasser gewaschen wurden (Filtrat L. s. S. 1699) und 0,24 g wogen (F'). Um etwa beigemengten »vergänglichen« Farbstoff in Oxynaphthyl-1z-Oxyindazol zu verwandeln, wurde die rote Fällung 4—5 Tage über 30 ccm Äther gelassen, wobei der Bodensatz öfter mit einem Glasstab zerdrückt wurde, der hellbraune Äther A_F abgegossen und der äußerlich unveränderte Farbstoff mit verdünnter Lauge und dann mit Wasser gewaschen (Waschlauge X). Dieser »beständige« Farbstoff F'' wog jetzt 0,16 g, schmolz bei etwa 340° (unkorr.), schon gegen 280° sinternd, und löste sich in den üblichen Medien, einschließlich Amylalkohol, Anisol, Pyridin, auch bei Siedetemperatur äußerst schwer auf. Am besten ließ er sich noch aus kochendem Äthylalkohol umkrystallisieren, der ihn beim Erkalten in dunkelroten, noch nicht bei 360° schmelzenden Kryställchen in geringer Menge absetzt. Kochendes Wasser nimmt ihn spärlich und zwar in kolloidaler Form auf; aus der roten Lösung flockt der Farbstoff nach einigem Stehen von selbst in grüngoldig glänzenden, roten, flimmernden Blättchen aus. Säuren fällen ihn momentan aus wäßriger Lösung. Verdünnte Alkalien lösen ihn äußerst schwer, aber merkbar, wie schon die Farbe solcher Lösungen zeigt. Eisessig nimmt ihn kochend sehr leicht auf, indessen sind die beim Erkalten reichlich krystallisierenden, hellroten Nadeln vom Schmp. 268° (unkorr.) nicht identisch mit F''. Beide Substanzen bedürfen noch genauerer Untersuchung.

Äther A_F wurde eingedunstet, der braunrote Rückstand einige Zeit mit alkalischem Wasser verrieben, filtriert, erst mit verdünnter Lauge, dann mit Wasser gewaschen (Rückstand 0,01 g) und das Filtrat angesäuert; dabei fielen schöne, fleischrote Flocken im Gewicht von 0,02 g aus, welche bei 220—225° (unkorr.) schmolzen und sich als noch nicht ganz reines Oxynaphthyl-Oxyindazol (s. S. 1693, 1700) erwiesen. Jene in Alkali unlöslichen 0,01 g schmolzen bei 330—335° (unkorr.) und zeigten sich, obwohl zu niedrig schmelzend, identisch mit F''.

Die hellgelbbraun gefärbte Waschlauge X schied beim Ansäuern voluminöse, hell fleischrote Flocken ab (0,06 g), welche bei 225—230° (unkorr.) schmolzen und sich wiederum als ziemlich reines Oxynaphthyl-Oxyindazol zu erkennen gaben. Die verschiedenen Partien dieses Körpers wurden einschließ- lich der noch zu besprechenden Anteile, da die Mengen unzureichend waren, mit gleichartigen Präparaten anderer Darstellungen vereinigt und dann in analysenreinen Zustand gebracht; ebenso wurden die verschiedenen Anteile von F'' zum Zweck weiterer Verarbeitung gesammelt.

Das oben als »Äther A« bezeichnete, hellgelbe Extrakt hinterließ, nachdem das Lösungsmittel erst im Vakuum bei 20°, dann im Exsiccator bei Zimmertemperatur entfernt war, ein gelbes, sich bald bräunendes Öl im Gewicht von 0.77 g, das der Dampfdestillation unterworfen wurde. Es ging zuerst eine durch ein schwach gelbliches Öl getrübte, dann aber klare gelbe Flüssigkeit über; das gesamte Kondensat gab an Äther ein hellbraunes, intensiv nach Anthranil und *Bz*-Chloranthranil riechendes Liquidum (etwa 0.2 g) ab, das sich bei der Natrium-Probe als chlorhaltig erwies, alle typischen Reaktionen jener beiden Stoffe gegenüber Sublimat. Pikrinsäure, konzentrierter Salzsäure usw. zeigte und wahrscheinlich ein Gemisch von viel Anthranil und wenig Chloranthranil war. Bei mehrtägigem Stehen an der Luft in einer flachen Schale verflüchtigte sich fast alles bis auf einen Anflug schöner, gelblicher, geruchloser Nadelchen. Neben den genannten Stoffen ließ sich auch Salicylaldehyd (oder — was bei der winzigen Menge nicht entschieden wurde — Chlorsalicylaldehyd) an seinen typischen Eigenschaften (Eisenchlorid-Reaktion, Gelbfärbung mit Lauge, Reaktion mit Phenylhydrazin, Geruch) nachweisen.

Der braune Dampfdestillationsrückstand wurde nach Zusatz von etwas Natron erwärmt, wobei das suspendierte Harz in Lösung ging, nach dem Erkalten ausgeäthert (der Äther nahm nur eine winzige Menge Öltröpfchen auf) und angesäuert; es fiel ein hellbrauner, anscheinend krystallinischer Niederschlag (0.1 g) aus, der sich bei 100–105° unter Dunkelfärbung aufblähte und zunächst ebenso wenig wie sein Filtrat untersucht werden konnte; letzteres enthielt (aus Anthranil erzeugte) Anthranilsäure.

Filtrat L (s. S. 1698) haben wir noch stark mit Wasser verdünnt, um die Hydrolyse des β -Naphtholnatriums zu vervollständigen und dann zur Entfernung des Naphthols 15–20 Stunden lang, bis eine Probe der wäßrigen Schicht Diazosulfanilsäure kaum mehr rötete, im Hagemannschen Apparat mit Äther extrahiert. Die abgehobene, hell rotbraune, nunmehr fast naphtholfreie Lösung wurde im Vakuum bei ca. 30° etwas eingeeengt und bei 0° mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die sich sofort ausscheidenden, fleischfarbigen, sich bald zu einem braunen Klumpen ballenden Flocken wurden filtriert, gründlich ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Äther verrieben, der das noch beigemengte Naphthol aufnahm; sie waren nunmehr hellbraun, hart und krystallinisch, wogen 0.025 g, schmolzen bei 225–230° (unkorr.) unter Aufblähen und erwiesen sich wiederum als Oxynaphthyl-Oxyindazol.

Ich will nicht versäumen, zu bemerken, daß, wenn auch das Gesamtgewicht des »beständigen« Farbstoffs F'' und das Oxynaphthyl-Oxyindazols bei unseren zahlreichen Versuchen stets annähernd gleich war, doch der Ort, an welchem man das letztere bei der Verarbeitung antrifft, je nach äußeren Umständen, z. B. je nach Menge und Konzentration der beim »Kuppeln« verwendeten Lauge, sehr wechselnd ist. Es kann z. B. vorkommen, daß — wenn man F' (S. 1698) sehr gründlich mit verdünntem Natron wäscht und längere Zeit mit diesem in Berührung läßt — der F' ursprünglich beigemengte »vergängliche«

Färbstoff sich größtenteils im »Filtrat I.« (S. 1699) als β -Oxynaphthyl-*Iz.-C*-Oxyindazol vorfindet. Analyse des letzteren:

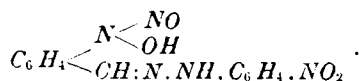
0.1700 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 706 mm).

$C_{17}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 10.15. Gef. N 10.22.

Der Beschreibung Kobylinskis¹⁾ haben wir Folgendes hinzuzufügen: Der von ihm zu 226—227° angegebene Schmelzpunkt ist in ganz ungewöhnlichem Grade von äußeren Umständen abhängig, z. B. auch von der Weite und von der Wandstärke des Schmelzrohrs. Wir fanden z. B. den Schmelzpunkt derselben Probe (Vorbild 220°) bei 258, 254, 233° (korr.); in einer weiten und dünnen Capillare liegt er viel niedriger als in einer engen. Unser Präparat war aus Eisessig kristallisiert (einmal auch aus Alkohol) und bildete silberweiße, perlmutterglänzende Nadeln; obwohl die Substanz schon vor dem Schmelzen sintert und dunkel wird, ist ersteres doch scharf erkennbar, da es unter Aufblähen vor sich geht.

Alkohol löst kalt sehr schwer, heiß leicht; Eisessig ähnlich, kochend noch etwas leichter als Alkohol; Äther, Benzol, Chloroform lösen schwer. Gibt man zur alkoholischen Lösung ein Tröpfchen stark verdünntes Eisenchlorid, so nimmt sie eine olivbraune Färbung an; beim Verdünnen mit Wasser fallen weiße Flocken (unverändertes Oxynaphthyl-Oxyindazol?) aus.

p-Nitrophenylhydrazon des *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamins,



Wir haben zuerst das in der Einleitung (S. 1679) erwähnte schwefelarsengelbe Phenylhydrazon dargestellt, aber — nachdem wir uns überzeugt hatten, daß es stark zur Verharzung neigt — für Analysenzwecke das *p*-Nitroderivat bevorzugt.

In die auf 0° abgekühlte Lösung von 0.4 g *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylaminkalium in 8 ccm Wasser wurden 0.4 g ebenfalls in 8 ccm eiskaltem Wasser gelöstes *p*-Nitrophenylhydrazin-chlorhydrat unter Umrühren eingetragen. Das Hydrazon scheidet sich sofort in hell orangefarbenen Krystallflocken ab, welche gründlich mit Wasser gewaschen wurden (0.7 g; Schmp. 152°). Es wird analysenrein, wenn man es rasch in wenig lauwarmem Aceton löst, gleich darauf vorsichtig mit Wasser anspritzt und abkühlt. Hellorangefarbene Flocken, die bei 171° (korr. Bad 17°) unter Dunkelfärbung und Aufblähen schmelzen und schon etwa 20° vorher zu sintern beginnen. Der Schmelzpunkt ist in hohem Maße von äußeren Bedingungen (Lumen der Capillare usw.) abhängig, die eventuell eine Differenz von 10° bedingen können.

¹⁾ Dissert. Rostock 1901

Da das Hydrazon — wenn auch nicht in dem Grad wie der nitrofreie Stammkörper — leicht verharzt, ist beim Umkrystallisieren Vorsicht geboten.

Alkohol, Äther, Benzol lösen in der Kälte schwer, Aceton leicht; alle diese Lösungen zersetzen sich beim Kochen mehr oder minder rasch. Natroudlauge löst das Hydrazon sofort mit fuchsinroter Farbe, beim Ansäuern fällt es als orange-gelber Niederschlag wieder aus. Schüttelt man die wäßrige Suspension mit Äther bis zur Lösung und setzt einen Tropfen verdünntes Eisenchlorid hinzu, so geht die gelbe Farbe der Ätherschicht beim Schütteln in Gelbbraun über (Konow-Lowsche Reaktion).

0.1288 g Subst.: 27.63 ccm N (17°, 705 mm).

$C_{12}H_{11}O_4N_3$. Ber. N 23.26. Gef. N 23.43.

Versuch II: Anthranil und Chlor.

Anthranil-dichlorid und *Bz*-Monochlor-anthranil.

Man leitet durch eine Lösung von 5 g Anthranil in 30 ccm konzentrierter Salzsäure von -18° während einer Viertelstunde in mäßig raschem Tempo einen Chlorstrom — in geringem Überschuß (ungefähr $2\frac{1}{2}$ statt 2 Mol.), weil nicht alles Gas absorbiert wird. Die Lösung trübt sich nach einiger Zeit und scheidet schließlich eine halb-feste, klebrige, braune Masse ab. Überschüssiges Chlor wird zum Schluß durch rasches Durchblasen von Kohlendioxyd entfernt. Um das Anthranildichlorid in reinem Zustand zu erhalten, muß man nach den Angaben des folgenden Versuchs verfahren; daß es auch im vorliegenden Fall entsteht, läßt sich nachweisen, wenn man nach beendeter Reaktion die Flüssigkeit einige Male mit -15° kaltem Äther auszieht und die obere Schicht so oft mit Eiswasser wäscht, bis letzteres auf Zusatz von Silbernitrat nur noch eine schwache Opalescenz zeigt; vollständig kann die Salzsäure nicht beseitigt werden, weil sie sich infolge der Zersetzung des Anthranildichlorids stets in ganz geringer Menge neu bildet. Läßt man nun das ätherische Extrakt einige Stunden unter öfterem Schütteln in Berührung mit etwas Wasser, so enthält letzteres wieder sehr reichliche Mengen Chlorionen. Daß sich in der Ätherschicht ein Stoff von den Eigenschaften eines Anthranildichlorids befindet, erkennt man, wenn man das als Verdunstungsrückstand hinterbleibende, kein freies Chlor enthaltende, braune Öl mit Jodkalium-Stärke-Lösung und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure kurz erwärmt: beim Abkühlen tritt intensives Blau ein; bei gewöhnlicher Temperatur braucht die Reaktion etwas mehr Zeit.

Aus eben diesem Öl läßt sich das neben dem Dichlorid entstehende, sehr leicht flüchtige *Bz*-Monochloranthranil, $C_6H_3Cl \begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$, durch

Dampfdestillation erhalten, nachdem es zuvor kurze Zeit mit Wasser unter Rückflußkühlung erhitzt ist; es scheidet sich zum großen Teil schon in den ersten Kondensaten in weißen Nadeln ab. Man treibt über, bis eine Probe des Destillats nur wenig mehr an Äther abgibt (etwas läßt sich auch nach lang fortgesetzter Destillation noch extrahieren, da zugleich ein schwerer flüchtiger, anscheinend gelber Stoff übergeht), filtriert die Krystalle des zuvor abgekühlten Destillats nach mehrstündigem Stehen ab und äthert die Lösung zum Schluß noch aus; jeder der beiden, aus dem Kondensat erhaltenen Anteile wird schließlich aus heißem Petroläther, der äußerst wenig ungelöst läßt, umkrystallisiert. Das reine *Chlor-anthranil* kann auch sehr schön aus kochendem Wasser erhalten werden, aus dem es sich beim Abkühlen reichlich ausscheidet.

Seideglänzende, lange Nadeln vom Schmp. $79-79.5^\circ$, in den üblichen Mitteln — außer Petroläther — schon in der Kälte leicht löslich. Riecht etwas nach Anthranil, aber noch viel mehr nach *l*-Methylantranil¹⁾ und gleicht im übrigen dem Anthranil in seinen chemischen Eigenschaften. Das oben für das rohe Anthranildichlorid angegebene Verhalten gegenüber Wasser und Jodwasserstoffsäure zeigt das *Bz*-Chloranthranil nicht.

0.1375 g Sbst.: 0.1279 g Cl.

C_7H_5NOCl . Ber. Cl 23.09. Gef. Cl 23.00.

Es löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure und fällt beim Verdünnen wieder aus, verbindet sich mit Mercurichlorid zu einer in Alkohol schwer löslichen und durch wäßriges Kaliumchlorid leicht zerlegbaren, in weißen Blättchen krystallisierenden Verbindung, deren bei 184.5° liegender Schmelzpunkt etwas von der Art des Erhitzens abhängt. Es ist unter ähnlichen Umständen wie Anthranil diazotierbar und scheint ebenfalls²⁾ zwei Diazoniumsalze zu geben, von denen das eine in einen beständigen, das andere in einen leicht vergänglichen Naphthol-Farbstoff überführbar ist. Beim Kochen der Diazoniumlösung geht ein seinen Reaktionen nach dem Salicylaldehyd ähnlicher, bei etwa 93° schmelzender³⁾ Körper (Chlorsalicylaldehyd?) und zugleich ein zweiter, anscheinend gelbgefärbter über. Zu eingehenderer Untersuchung reichte das Material nicht aus.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1616 [1903].

²⁾ S. S. 1693, Note 1.

³⁾ Nicht auf Konstanz geprüft und auch sonst nicht untersucht.

Bei der Dampfdestillation des rohen Anthranildichlorids hinterbleibt ein schwarzes, kaum lösliches Harz, aus dem sich durch Extraktion mit Chloroform und nachfolgende fraktionierte Fällung mit Petroläther schöne gelbe Krystalle — zu wenig zur Untersuchung — gewinnen lassen. Ob sie mit dem schon erwähnten, mit Dampf schwer flüchtigen, gelben Körper identisch sind, konnten wir nicht feststellen.

Versuch III: Anthranil, rauchende Salzsäure und Natriumnitrit.

Um das rohe Anthranildichlorid, das im vorangehenden Versuch als braunes Öl vorlag, in analysenreinen Zustand zu bringen, bedienen wir uns des folgenden, dem von Bamberger und Elger ¹⁾ beim Methylanthranil benützten genau nachgebildeten Verfahrens:

In eine Lösung von 2.3 g Anthranil in 30 ccm käuflicher, konzentrierter Salzsäure werden unter Anwendung der oben beschriebenen Rührvorrichtung 1.4 g gebeuteltes Natriumnitrit innerhalb 16—17 Minuten in der im »Versuch II« angegebenen Weise stetig eingetragen und die Temperatur dauernd auf -16° bis 18° gehalten. Anfangs wird die Lösung grünlichgelb, bald entsteht eine Emulsion, und schließlich scheiden sich schwach gelbliche Kryställchen aus der von Anfang an nach salpetriger Säure riechenden Lösung ab. Man verdünnt mit 50 ccm Wasser von 0° , filtriert auf einem eisgekühlten Trichter und wäscht so lange mit gekühltem Wasser, bis dieses auf Zusatz von Silbernitrat nur noch eine schwache Opalescenz zeigt; das Waschwasser wurde verworfen. (Filtrat = W).

Die Krystalle (0.6 g) sind fast reines Anthranildichlorid; sie schmelzen ohne weiteres bei 75° und zeigen das im vorigen Abschnitt (S. 1702) angegebene Verhalten gegen Wasser und gegen angesäuerte Jodkalium-Stärke-Lösung in typischer Weise; nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Petroläther sind sie analysenbereit.

Anthranildichlorid bildet weiße, seideglänzende, im Geruch etwas an *Bz*-Chloranthranil erinnernde Nadeln vom Schmp. 77° und löst sich in den üblichen Mitteln (einschließlich Tetrachlorkohlenstoff) schon in der Kälte, in Petroläther erst beim Erwärmen leicht auf; auch kochendes Wasser löst es — aber nur unter teilweiser Zersetzung in *Bz*-Monochloranthranil und Chlorwasserstoff.

0.1432 g Sbst.: 0.2147 g AgCl.

$C_7H_5NCl_2O$. Ber. Cl 37.33. Gef. Cl 37.07.

Zur Überführung des Anthranildichlorids (etwas mehr als 0.1 g vom Schmp. 77°) in *Bz*-Monochloranthranil wird ersteres nach Zusatz

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1611 [1903].

einiger Tropfen Sodalösung, die die Salzsäureabspaltung beschleunigen sollen, eine Viertelstunde mit Wasser unter Rückfluß gekocht und dann durch die dunkle und mit Harz durchsetzte Flüssigkeit Dampf getrieben, bis das Kondensat nichts wesentliches mehr an Äther abgibt. Das Chloranthranil scheidet sich größtenteils im Destillat und im Kühlrohr in weißen, seideglänzenden Nadeln aus; der in Lösung bleibende Rest wird mit Äther gesammelt und der Ätherrückstand aus warmem Gasolin umkrystallisiert. Das Chloranthranil schmolz bei 79—79.5° und zeigte auch im übrigen die zuvor angeführten Eigenschaften.

Eine Mischung etwa gleicher Teile von Anthranildichlorid und *Bz*-Chloranthranil, deren Schmelzpunkt sich nur um 2° unterscheidet, verflüssigt sich schon bei ungefähr 52°.

Das Filtrat W wurde erschöpfend ausgeäthert (wäßrige Schicht = S) und das Extrakt vom Lösungsmittel befreit. Der etwas nach Anthranil riechende Trockenrückstand im Gewicht von 0.52 g bildete ein (durch eine krystallinische, bei längerem Verweilen im Eisschrark zunehmende Ausscheidung) getrübtes Öl, das erst unter Rückfluß mit Wasser erhitzt und dann mit strömendem Dampf behandelt wurde, da darin Anthrauidichlorid und wohl auch etwas *Bz*-Chloranthranil vermutet wurde. Es trat starke Verharzung ein, während 0.04 g mittels Petroläther leicht zu reinigendes Chloranthranil vom Schmp. 76—77° übergingen. Das im Kolben verbleibende, dunkle, harte Harz wurde von der noch heißen Lösung abfiltriert, noch einige Male mit siedendem Wasser ausgezogen und das in Wasser Unlösliche schließlich mit Petroläther extrahiert, der Spuren einer weißen, anscheinend krystallinischen Substanz aufnahm. Die wäßrigen Filtrate des Harzes hinterließen nach dem Eindampfen äußerst geringe Mengen eines dunkelbraunen Rückstands; das Harz, das nach diesen Operationen hinterblieb und wohl saure Substanzen enthalten mochte, blieb ununtersucht.

S wurde genau so behandelt wie S im Versuch I (S. 1697, unter »Verarbeitung des Filtrats F vom Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin«) und ergab 0.3 g »beständigen« Farbstoff, ungereinigt bei 327° (unkorr.) schmelzend und 0.4 g β -Naphthol-*Iz*-*C*-Oxyindazol (Schmelzpunkt des Rohprodukts 210—215°), aus *o*-Aldehydo-phenyldiazoniumchlorid und β -Naphthol entstanden.

Versuch IV: Anthranil und Brom.

Anthranil-dibromid und *Bz*-Monobrom-anthranil.

Anthranil und Brom wirken schon bei niederer Temperatur, auch wenn sie mit organischen Mitteln wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff verdünnt sind, energisch auf einander ein. Wenn man z. B. eine auf —18° abgekühlte Lösung von 1 g Anthranil in 12 ccm Tetrachlorkohlenstoff langsam mit 1.4 g trockenem Brom (in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff) versetzt, scheiden sich sehr bald gelbe, glänzende

Nadeln¹⁾ aus, die sich zum Schluß, nachdem bereits fast die gesamte Brommenge eingetroppt ist, plötzlich in ein schweres, schwarzrotes Öl verwandeln; durch Abdekantieren, Verreiben des Öls mit gekühltem Alkohol und Verstreichen auf Ton ließen sich zwar ganz wenig hellbraune Krystalle mit den von einem Anthranildibromid zu erwartenden Reaktionen erhalten; indes fanden wir es später zweckmäßiger, konzentrierte Bromwasserstoffsäure als Lösungsmittel zu verwenden, obwohl es auch mittels dieser nicht gelang, in den Besitz des reinen, krystallisierten Dibromids, das vermutlich beständig ist, zu kommen.


1 g Anthranil wurde in 3 g 66-prozentiger Bromwasserstoffsäure ($D_{20} = 1.78$) von -10° gelöst (bei -20° ist der Verlauf der gleiche, nur scheiden sich Krystalle von Anthranil-hydrobromid aus) und mit einer auf obige Temperatur abgekühlten Lösung von 1.5 g Brom in 1.5 g der genannten Bromwasserstoffsäure ganz langsam innerhalb etwa 10 Minuten unter Umrühren versetzt. Jeder Tropfen schied aus der anfänglich weingelben Lösung prächtig glänzende, helle Krystalle ab, die die Flüssigkeit zum Schluß in einen dicken Krystallbrei verwandelten. Sie wurden sofort auf einem Eistrichter mit gekühlter 66-prozentiger Bromwasserstoffsäure, dann mit Eiswasser gewaschen und auf Ton (Lufttemperatur ca. $+12^{\circ}$) gebracht; dabei verwandelten sie sich in ganz kurzer Zeit fast vollständig in ein zähes, rotbraunes Harz. Dies wurde in Äther aufgenommen, letzterer mit Eiswasser gewaschen, bis Silbernitrat nur noch eine Opaleszenz erzeugte, und dann an Proben des rückständigen Öles festgestellt:

1) daß es sehr rasch mit warmem, langsamer mit kaltem Wasser Bromwasserstoff abspaltet;

2) daß es, in Eisessiglösung mit Jodkaliumstärke und etwas verdünnter Schwefelsäure erwärmt, bei nachfolgendem Zusatz von viel Wasser intensive Jodreaktion gibt.

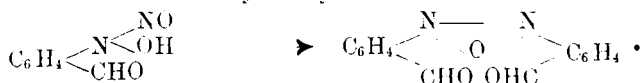
Zur Isolierung des *B*-Morobromanthranils wurden die aus mehreren Bromierungen gesammelten Ätheranszüge zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Dampf destilliert. Es gingen bald erstarrende, schwach gelbe Öltröpfchen und weiße, seideglänzende, allmählich aus dem Destillat krystallisierende Nadeln über. (Erhitzt man weiter mit Dampf auf etwa 120° , so verflüchtigt sich ein anderer Körper

¹⁾ Die äußerst zersetzlichen und leicht Bromwasserstoff abgebenden Krystalle, die sich sehr schwer in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff lösen, sind wahrscheinlich kein Anthranildibromid (vielleicht ein Hydrobromid desselben?), da sich das entsprechende Dichlorid spielend in diesen Medien löst. Vielleicht würde sich die Untersuchung bei sehr niedriger Lufttemperatur durchführen lassen.

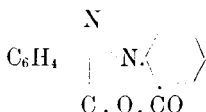
in gelben Krystallen, der unscharf zwischen 140—150° schmilzt und weder gereinigt, noch überhaupt untersucht wurde.) Das wäßrige, wie im vorigen Versuch weiter verarbeitete Destillat ergibt auch hier bei schließlicher Krystallisation aus warmem Petroläther ein analysenreines Präparat. Das *Bz*-Brom-anthranil, C_6H_3Br  O schmilzt bei

88.5° (beginnendes Sintern bei 83—84°) und ist dem *Bz*-Monochlor-anthranil in sämtlichen Eigenschaften, auch im Geruch, so ähnlich, daß eine besondere Beschreibung unnötig ist und wir sogar eine Analyse für überflüssig hielten.

o,o'-Azoxybenzaldehyd aus *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin.



Etwa 0.25 g rasch auf Ton abgepreßtes und nicht gewogenes *o*-Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin vom Schmp. 48° (fast restlos in verdünnter Lauge oder Ammoniak löslich, also nahezu rein) wurden mit wenig kaltem Alkohol im Mörser fein verrieben und durch Zusatz von mehr (auf etwa — 10° abgekühltem) Alkohol bis auf einen äußerst geringen Rest in Lösung gebracht. Die filtrierte Lösung blieb nach Zusatz von wenig Wasser während der Nacht bei —8° bis —10° sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag (0.18 g) vom Schmp. 108—109° abgeschieden, der nach einmaligem, raschem Umlösen aus nicht zuviel heißem Alkohol goldgelbe, seidenglänzende Nadeln vom konstanten Schmp. 118.5—119° bildete und sich in jeder Beziehung mit dem *o,o'*-Azoxybenzaldehyd¹⁾ identisch erwies — auch darin, daß er mit Phenylhydrazin das charakteristische Bishydrazon²⁾ vom Schmp. 185.5—186° bildete (Schmelzpunkte der Einzelpräparate und Mischung identisch). Zum Überfluß wurde der Aldehyd (0.14 g) noch durch Kochen mit Eisessig, dann mit Ligroin in das Lacton der Indazolybenzoesäure



und ferner durch Kochen mit Aceton und Natronlauge in diese selbst

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4265 [1906]. ²⁾ loc. cit. 4267.

übergeführt¹⁾; alle aus Aldehydo-nitrosophenylhydroxylamin hergestellten Präparate wurden mit auf anderem Wege¹⁾ gewonnenen Kontrollproben meiner Sammlung durch direkten Vergleich der Schmelzpunkte und anderer Eigenschaften identifiziert.

Bei einem großen Teil der in dieser Mitteilung beschriebenen Versuche bin ich, nachdem Hr. Lublin Zürich verlassen hatte, von meinem Privatassistenten Hrn. Dr. A. Fodor in dankenswertester Weise unterstützt worden.

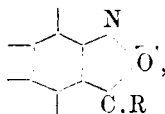
Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnikums.

254. Eugen Bamberger: Diazotierbarkeit der Anthranile und Umlagerung von Aryl-anthranilen in Acridone.

[XIII. Mitteilung über Anthranile.]

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

Bamberger und Elger haben vor bald 6 Jahren²⁾ festgestellt, daß *l*: -Methyl-benzisoxazol, $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagdown \diagup \\ O \\ C.CH_3 \end{matrix}$, unter der Einwirkung von salpetriger Säure in das Diazoniumsalz des *o*-Amino-acetophenons, $C_6H_4 \begin{matrix} N_2.NO_3 \\ \diagdown \diagup \\ CO.CH_3 \end{matrix}$, übergeht. Diese Beobachtung blieb lange Zeit vereinzelt, bis die Diazotierbarkeit auch anderer Benzisoxazole, nämlich des Anthranils selbst, sowie seiner im Benzolkern chlorierten und bromierten Substitutionsprodukte aufgefunden wurde³⁾. In der heutigen Mitteilung wird gezeigt, daß es sich um eine allen mir bekannten Vertretern der Benzisoxazol-Klasse,



gemeinsame Eigenschaft handelt, welche sogar in das Nachbargebiet ähnlich gebauter, fünf-sechsgliedriger Ringsysteme übergreift.

¹⁾ S. 1684, Note 1.

²⁾ Diese Berichte **36**, 1615 [1903].

³⁾ S. die voranstehende Mitteilung von Bamberger und Lublin.