

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.

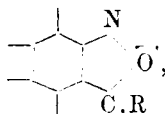
Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnikums.

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.

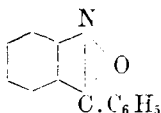
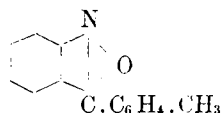
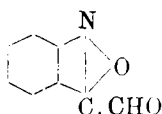
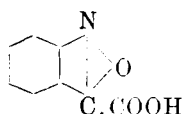
¹⁾ S. 1684, Note 1.

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

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

Diazotierbarkeit der Benzisoxazole.

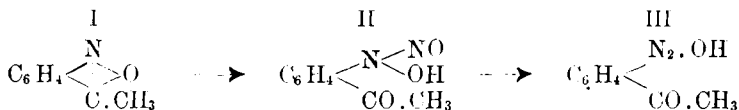
Außer den oben angeführten vier Anthranilen¹⁾ (Benzisoxazolen) sind noch die folgenden als diazotierbar erkannt worden:

*Is*-Phenyl-benzisoxazol*Is*-*p*-Tolyl-benzisoxazol²⁾.*Is*-Aldehydo-benzisoxazol
(Anthroxanaldehyd)*Is*-Carboxy-benzisoxazol
(Anthroxansäure).

Daß auch die Anthroxansäure und ihr Aldehyd in diese kleine Tabelle aufgenommen werden durften, ist von Interesse, weil dadurch

ihre Zugehörigkeit zu den Anthranilen, $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \\ \diagdown \quad \diagup \\ C.X \end{matrix}$, von neuem wahrscheinlich gemacht wird und meine in einer andern³⁾ Abhandlung gegenüber Hrn. Heller dargelegte Ansicht über das Formelverhältnis von Anthranil und Anthroxansäure eine weitere Stütze erhält.

Bamberger und Elger haben in der zitierten Mitteilung vom Jahre 1903 die Vermutung ausgesprochen, daß der Übergang des *Is*-Methylantranils in das Diazoniumsalz des *o*-Aminoacetophenons durch das damals noch unbekannte *o*-Aceto-nitrosophenylhydroxylamin vermittelt wird:



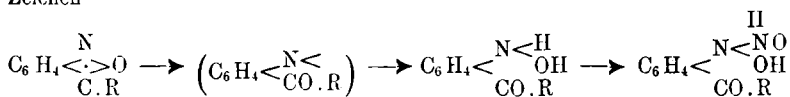
Die Richtigkeit dieser Hypothese ist für Anthranil selbst und für *Is*-Methylantranil durch die voranstehende Arbeit erwiesen⁴⁾. Aus

¹⁾ Nomenklatur s. die vorige Mitteilung, S. 1673.

²⁾ Kliegl, diese Berichte 41, 1848 [1908].

³⁾ »Neuere Beiträge zur Kenntnis des Anthranils«; dieses Heft, S. 1647.

⁴⁾ Ob die Entstehung des Nitroso-arylhydroxylamins II im Sinne der Zeichen

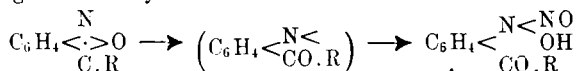


Analogiegründen darf man denselben Reaktionsverlauf auch für diejenigen Vertreter der Benzisoxazol-Klasse annehmen, bei welchen der Nachweis der überaus zersetzlichen Zwischenstufe II nicht direkt erbracht werden kann. Das ist z. B. bei der Anthroxansäure der Fall, deren Ringfestigkeit die Anwendung verhältnismäßig stark konzentrierter Schwefelsäure und längere Einwirkungsdauer der salpetrigen Säure notwendig macht; bei den *Iz*-arylierten Anthranilen stehen überdies ungünstige Löslichkeitsverhältnisse und vor allem andere, noch zu besprechende Hindernisse chemischer Natur im Wege.

Nach alledem ist es begreiflich, daß es keine allgemein gültige Vorschrift zur Diazotierung von Anthranilen gibt; die Art der Ausführung muß für jeden Fall besonders ermittelt werden. Beim Anthranil, *Iz*-Methylantranil und *Iz*-Tolylantranil wurden die Diazoniumsalze in Form der β -Naphthol-Farbstoffe abgeschieden, bei den übrigen durch Farbreaktionen — »Kupplung« — erkannt.

Besonders einfach ist die Ausführung beim Anthranil selbst (sowie dem *Bz*-Chlorantranil, *Bz*-Bromantranil und *Iz*-Methylantranil): man suspendiert eine winzige Menge der Base — soviel, als etwa an einem abgeschleudertem Glasstab haften bleibt — in zwölf bis vierzehn Tropfen doppelnormaler Salzsäure oder bringt sie durch weiteren Zusatz von wenig rauchender Säure in Lösung, fügt unter Wasserkühlung einen Tropfen 10-prozentiger Natriumnitritlösung hinzu, äthert (was auch unterbleiben kann) zur Entfernung ungelösten Anthranils aus und gießt in alkalisches α -Naphthol ein; es tritt ein intensives Rot auf, dessen Intensität unmittelbar nachher ein klein wenig abnimmt — so wenig, daß die Erscheinung bei mangelnder Aufmerksamkeit leicht übersehen wird; es bildet sich also auch¹⁾ unter diesen Umständen außer diazotiertem α -Aminobenzaldehyd ein zweites Diazosalz mit »beständigem« Naphthol-Farbstoff.

oder aber gemäß den Symbolen:



erfolgt, ist schwer zu entscheiden und von untergeordnetem Interesse. Ich selbst bevorzuge die zweite Auffassung. Vergl. die voranstehende Abhandlung von Bamberger und Lublin, S. 1681 Note 1.

¹⁾ Über dies zweite Diazoniumsalz vergleiche die voranstehende Mitteilung von Bamberger und Lublin. Wenn man eine angesäuerte Nitritlösung in alkalisches Naphtholat gießt, tritt infolge lokaler Übersäuerung stets die gelbe Farbe alkalischer Nitrosanaphthollösungen auf, selbst wenn die Lösung zum Schluß noch alkalisch ist. Dieser Umstand beeinträchtigt selbstverständlich nicht den diagnostischen Wert der Diazoreaktion.

Als 4 Tropfen Anthranil in 2—3 ccm 25-prozentiger Salzsäure gelöst und bei -10° tropfenweis unter andauerndem lebhaftem Schütteln mit etwas 1-prozentigem Natriumnitrit im Unterschluß versetzt wurden, so daß niemals Geruch nach nitrosen Gasen hervortrat, färbte sich die (zuvor mit Äther extrahierte) wäßrige, in diesem Fall gelbe Schicht, als sie in α -Naphtholat gegossen wurde, kräftig himbeerrot, ohne daß auch nach mehreren Minuten eine Intensitätsabnahme bemerkbar war; es war also noch weniger *o*-Aldehydo-phenyldiazoniumsalz als beim vorigen Versuch entstanden.

Die Diazotierung des Anthranils erfolgt so leicht, wie die des Anilins; man kann sie in weniger als einer Minute demonstrieren. Daher ist es schwer verständlich, wie sie Hr. Heller, der sich speziell mit der Einwirkung salpetriger Säure auf Anthranil beschäftigt hat, übersehen konnte. Übrigens zeigt das Verhalten des Anthranils, daß die übliche Schlußfolgerung »Substanz X ist diazotierbar, folglich enthält sie eine Aminogruppe in Verbindung mit einem Ringsystem« nur mit Vorsicht anzuwenden ist. (Diese Schlußfolgerung ist auch in anderen Fällen unberechtigt.)

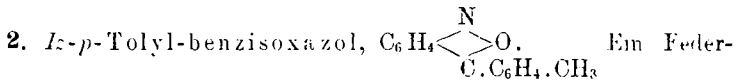
Für die eingangs dieser Mitteilung tabellarisch zusammengestellten, nicht so leicht wie Anthranil selbst der Diazotierung zugänglichen Benzisoxazole habe ich folgende Bedingungen¹⁾ ermittelt, von denen selbstredend nicht behauptet werden soll, daß sie die einzig zum Ziel führenden sind:

1. *l*-Phenyl-benzisoxazol, $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \langle \rangle \\ O \end{matrix}$. Man suspendiert C_6H_5

wenige Krystallsplitterchen in 3 Tropfen 62-prozentiger Schwefelsäure von 0° , verreibt mit noch 3—4 Tropfen englischer Säure, bis eine fast klare, schwach gelbliche Lösung entstanden ist, gibt unter Eiskühlung einen mit einem dünnen Glasstab entnommenen Tropfen 10-prozentiger Natriumnitritlösung (d. h. weniger als ein Zwanzigstel ccm) hinzu, wobei sich die Farbe zu intensivem Gelb vertieft, filtriert die auf Zusatz von Eiswasser in sehr großer Menge ausfallenden gelben Flocken (von Acridon, s. später) ab und gießt die schwach blau fluoreszierende, nach salpetriger Säure riechende Flüssigkeit in alkalisches

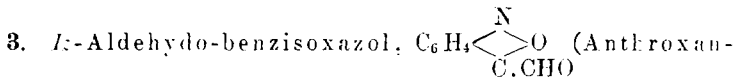
¹⁾ Im allgemeinen — nicht immer (diese Berichte **28**, 846 [1895]) — Sorge ich bei »Kupplungen« von Diazosalzen mit Phenolen dafür, daß die Lösung zum Schluß noch stark alkalisch ist, vermeide aber aus bekannten Gründen (Bamberger, diese Berichte **28**, 448 und 833 [1895]) einen bedeutenden Überschuß konzentrierten Alkalis. Auch beuge ich erheblicher Selbsterwärmung vor, indem ich beide Ingredienzien während der Mischung abkühle und zur Naphtholatlösung einige Stückchen Eis hinzugebe.

α -Naphthol. Es entsteht ein intensives, nicht verblässendes Rot. Bei unzuweckmäßiger Versuchsanordnung ist keine »Kupplung« bemerkbar; das gilt auch für den folgenden Versuch.



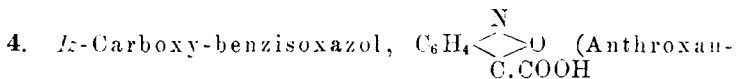
messerspitzen Substanz wird mit 4 Tropfen 62-proz. Schwefelsäure von 0° verrieben und die schwach gelbliche Lösung mit einem Tropfen ($\frac{1}{17}$ ccm) 10-prozentigem Natriumnitrit versetzt, wobei eine intensive Gelbfärbung entsteht. Die mit Eiswasser verdünnte, nach salpetriger Säure riechende, von sehr reichlich ausfallenden gelben Flocken (3-Methyl-acridon vom Schnmp. 342°) abfiltrierte, schwach blau fluoreszierende Flüssigkeit kuppelt, in α -Naphtholat gegossen, sehr stark und rein rot; die Farbe verblaßt nicht. In einem anderen Fall ist der betreffende β -Naphthol-Farbstoff in krystallisierter Form isoliert worden (siehe später).

Der Versuch gelingt mit gleichem Erfolg bei Anwendung englischer Schwefelsäure. Die Menge des Diazoniumsalzes ist in beiden Versuchen minimal.



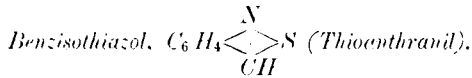
aldehyd). Den bisherigen Angaben sei hinzugefügt, daß der Aldehyd beim Erwärmen mit Wasser auffallend stark zum Niesen reizt und dabei einen intensiven, etwas penetranten und entfernt an Benzoxazol erinnernden Geruch entwickelt.

Ganz wenig Aldehyd, kaum ein Messerspitzen bedeckend, wurde in 10—15 Tropfen 23-prozentiger Salzsäure von -12° gelöst und unter Schütteln innerhalb der Kältemischung mit einem Tropfen 10-prozentigem Natriumnitrit versetzt. Die mit Eis verdünnte, gelbe Lösung erzeugte in alkalischem α -Naphthol ein intensives, nicht verblässendes, reines Rot.



säure). Eine gehäufte Federmesserspitze wurde in 14—16 Tropfen 75-prozentiger Schwefelsäure von -10° eingetragen, die weingelbe, klare Lösung mit einem Überschuß von gebeuteltem Natriumnitrit unter Kühlung versetzt und mit dem Glasstab verrieben. Farbe unverändert. Nach 1—2 Minuten (-10°) wird eine Glasstabprobe beim Verdünnen mit Eiswasser noch trüb (Anthroxansäure?) und kuppelt mit α -Naphtholat kaum merkbar, nach $\frac{3}{4}$ -stündigem Stehen bei Zimmertemperatur — die helle Lösung wird inzwischen tief violettrot,

dann braunrot — ist die Kupplungsfarbe der mit Eiswasser verdünnten Flüssigkeit nur wenig stärker, aber nach 5 Stunden ($t = 17^\circ$) sehr intensiv und rein rot; keine Verblässungserscheinung.



Wie schon zu Beginn angedeutet wurde, erstreckt sich die Eigenschaft der Diazotierbarkeit noch über die Grenzen der Benzisoxazole hinaus und kommt auch andern 5-6-gliedrigen Ringsystemen zu, sofern sie in ihrem Bau eine hinreichende Ähnlichkeit mit den Anthranilen aufweisen. In dieser Beziehung wurde bisher Folgendes festgestellt: Benzisothiazol, von seinen Entdeckern ¹⁾ Gabriel und Posner

wohl mit Recht als $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{S}$ (Thioanthranil) formuliert, zeigt eine weitgehende Übereinstimmung mit dem Benzisoxazol (Anthranil), was

als Stütze ²⁾ für die Konstitutionsanalogie beider Stoffe $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{O} \right.$

$\left. \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array} \text{S} \right)$ verwertet wurde. Ich füge jetzt hinzu, daß auch das

Benzisothiazol — obwohl außerordentlich viel schwerer als Anthranil — mittels salpetriger Säure in ein Diazoniumsalz übergeführt werden kann. Um das zu erkennen, braucht es freilich Geduld:

Drei Tropfen (nach Gabriel dargestelltes und über das Quecksilbersalz ²⁾ gereinigtes) Benzisothiazol wurden in 6—7 Tropfen englischer Schwefelsäure von -8° gelöst und mit einem beträchtlichen Überschuß von gebeuteltem Natriumnitrit versetzt; nachdem die Lösung einige Minuten lang gerieben war, wurde sie sirupös, ohne daß eine mit dem Glasstab entnommene und mit Eiswasser verdünnte Probe »kuppelte«; dies war auch nach 4-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur noch nicht der Fall; erst nach 10 Tagen war ein ganz schwaches Rot bemerkbar, während fast die Gesamtmenge des Benzisothiazols, die jedesmal vor dem »Kuppeln« mittels Äther entfernt wurde, noch unangegriffen war. Nach 17 und nach 26 Tagen erschien ein deutliches, obwohl nicht gerade starkes, in wenigen Sekunden verblassendes Himbeerrot und als schließlich der Rest — die Hauptmenge — nach 38 Tagen in Eiswasser gegossen wurde (auch

¹⁾ Diese Berichte **28**, 1028 [1895]; **29**, 160 [1896].

²⁾ Siehe die im gleichen Heft befindliche Mitteilung von Bamberger und Lublin, »Einige Versuche über Anthranil und Methylantranil« (S. 1676).

dann schien noch das meiste Benzisothiazol unverändert auszufallen), trat ein sehr intensives, reines Himbeerrot auf, dessen Intensität beim Stehen nicht merkbar abnahm¹⁾.

Noch beweiskräftiger ist folgender Versuch: Die Lösung von 3 Tropfen Benzisothiazol im dreifachen Volum englischer Schwefelsäure wurde 87 Tage bei Zimmertemperatur in dicht verkorktem Reagensglas der Einwirkung einer reichlichen Federmesserspitze von gebeuteltem Natriumnitrit überlassen. Als nach dieser Zeit die mit Natriumsulfatkrystallen durchsetzte Lösung mit Eis verdünnt wurde, trat noch immer der Geruch des Benzisothiazols hervor, und die anscheinend größtenteils unveränderte Thiobase schied sich emulsionsartig aus. Zu ihrer Entfernung wurde die gar nicht nach salpetriger Säure riechende Lösung einigemal ausgeäthert, dann wenige Minuten Luft durch sie hindurch geblasen und die Flüssigkeit, die die Eigenschaften eines Diazoniumsalzes zeigte, teilweise abdestilliert. Nach Entfernung des gelösten Äthers entwickelte sich ein lebhafter Stickstoffstrom, und im Destillat ließ sich Salicylaldehyd mit voller Deutlichkeit nachweisen (violette Färbung mit Eisenchlorid, Gelbfärbung auf Zusatz von Lauge, phenolartiger Geruch). Salpetrige Säure hatte also das Benzisothiazol in *o*-Aldehyd-phenyldiazoniumsalz verwandelt, das in Form von Salicylaldehyd nachgewiesen wurde. Wenn man von der außerordentlich viel geringeren Reaktionsgeschwindigkeit absieht, liegen die Verhältnisse ganz wie beim Anthranil²⁾. Ob übrigens der aus dem Benzisothiazol erhaltene Aldehyd Salicylaldehyd oder der noch unbekannt Thiosalicylaldehyd ist, ist im vorliegenden Fall belanglos.

Wie weit bei den anderen 5-6-gliedrigen Ringsystemen die Ähnlichkeit im Bau mit den Benzisoxazolen gehen muß, damit ihnen die Eigenschaft der Diazotierbarkeit zukommt, ist noch zu ermitteln.

Benzimidazol, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{CH}$, und Indazol, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{NH}$, zeigten

nach 120-tägiger Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure und gepulverten Natriumnitrit auf Zusatz von Eiswasser keine Diazoreaktion, wohl aber Benzoxazol, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} = \text{CH}$:

Eine reichliche Messerspitze des letzteren wurde in 4 Tropfen engl. Schwefelsäure von -20° gelöst und nach Zugabe eines beträchtlichen Überschusses von feinkörnigem Natriumnitrit verrieben. Glasstabproben, die der anfangs violetten, nach kurzer Zeit schmutzig violettbraunen³⁾ Lösung entnommen wurden, kuppelten unmittelbar nach Beginn des Versuchs oder nach 3 Stunden nicht

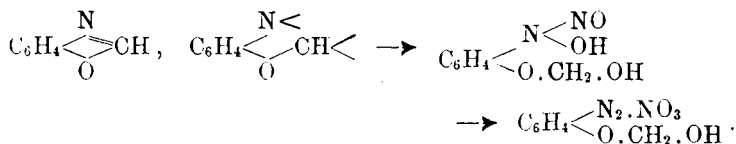
¹⁾ Vielleicht, weil bei der größeren Menge das Rot des »beständigen« Farbstoffes nicht verdeckt wurde; siehe die voranstehende Mitteilung.

²⁾ Vergl. die vorangehende Mitteilung.

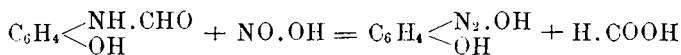
³⁾ Ich bemerke ausdrücklich, daß das Benzoxazol ganz schwach bräunlich gefärbt war und obige Färbungen bei einem ganz ungefärbten Präparat vielleicht nicht aufgetreten wären.

oder wenigstens nicht deutlich merkbar; nach 24- oder gar 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur trat ein intensives, reines, nicht verblassendes Rot auf.

Indes scheint es mir sehr zweifelhaft, ob die Bildung eines Diazoniumsalzes aus Benzoxazol und salpetriger Säure auf gleichartigem Wege erfolgt, wie diejenige der Benzisoxazole, also etwa nach dem Schema:



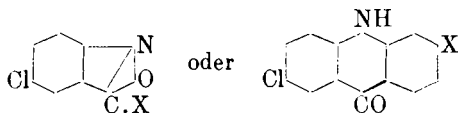
Die Annahme liegt viel näher, daß das Benzoxazol erst zu *o*-Formylamino-phenol, dann zu *o*-Amino-phenol und schließlich zu *o*-Diazophenol (*o*-Chinondiazid) diazotiert¹⁾ wird oder auch (was im wesentlichen auf das Gleiche hinauskommt), daß das als primäres Verseifungsprodukt erzeugte Formylaminophenol nach der Gleichung:



in Diazophenol übergeht.

Über die Konstitution einiger von Zincke entdeckter Körper.

Dank dem Entgegenkommen von Hrn. Zincke war ich in der Lage, eine noch schwebende Konstitutionsfrage mittels der neuen Benzisoxazol-Reaktion mit einiger Wahrscheinlichkeit zu entscheiden. Zincke fand vor einigen Jahren, daß sich *o*-Nitro-benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure mit gewissen aromatischen Aminen oder Phenolen kondensiert und den entstehenden Kondensationsprodukten kaum eine andere, als eine der Formeln:



zukommen kann [$\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})$ oder $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)$]. Es handelt sich nach ihm nur um die Frage, ob ein Benzisoxazol- oder Acridonderivat vorliegt. Die betreffenden Körper seien als I, II, III, IV bezeichnet. Zincke neigt ent-

¹⁾ Bezw. einem Nitroso- oder Nitroderivat von diesem oder vom Brenzcatechin.

schieden der Benzisoxazol-Formel, Guyot und Haller¹⁾ mehr dem Acridon-Symbol zu. Ich führte folgende 4 Versuche aus:

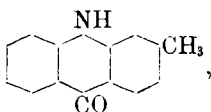
I. $C_{15}H_{13}N_2OCl^2)$. Eine Messerspitze Substanz wurde in etwa 15—20 Tropfen 23-proz. Salzsäure gelöst (ganz schwach gelbliche Farbe) und bei 0° mit 1 Tropfen 10-prozentigem Natriumnitrit versetzt. Sofort orangegelbe Farbe. Mit Eiswasser verdünnt, von rötlichbraunen Flocken filtriert und die durch weiteres Verdünnen heller gemachte Lösung in α -Naphtholat gegossen. Äußerst intensives Carmoisin. Nicht verbläsend.

II. $C_{13}H_9ClNO_2^3)$. Kleine Messerspitze voll Substanz in 5 Tropfen 62-prozentiger Schwefelsäure von 0° aufgenommen, mit Glasstab verrieben und wegen unvollkommener Lösung noch 2 Tropfen konzentrierte Säure dazu. Klare gelbe Lösung. Nun 1 Tropfen 10-prozentigen Natriumnitrits hinzu; sofort tieforangerete Färbung. Mit Eis versetzt, von den reichlich ausfallenden braunroten Flocken filtriert und in alkalisches α -Naphthol gegossen: sehr intensives, nicht verbläsendes Rot.

III. $C_{14}H_{10}NO_2Cl^4)$. Ausführung wie beim vorigen Versuch. Natriumnitrit bewirkt sofort dunkelrote Färbung. Mit Eiswasser verdünnt, von vielen gelben Flocken abfiltriert und mit α -Naphthol gekuppelt: intensives, nicht verbläsendes Rot.

IV. Verbindung aus *o*-Nitro-benzaldehyd, Anilin und Salzsäure⁵⁾. Eine Messerspitze Substanz in wenig Salzsäure von 23% suspendiert, gut verrieben und bei etwa 0° mit 1 Tropfen 10-proz. Nitrit versetzt. Alles geht sofort mit tief orangeroter Farbe in Lösung. Mit Eiswasser versetzt und die klare, gelbe Flüssigkeit in α -Naphtholat gegossen: äußerst starke, dunkelviolettrote Farbe bezw. auch Flockenabscheidung.

Aus diesen Versuchen geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die 4 fraglichen Körper in Übereinstimmung mit Zinckes Auffassung Benzisoxazol-Derivate sind; ich hatte mich zuvor überzeugt, daß 3-Methylacridon,



das mir gerade zur Verfügung stand, bei 0° durch 62-prozentige Schwefelsäure und Natriumnitrit nicht diazotiert, überhaupt nicht verändert wird.

1) Bull. soc. chim. [3] **31**, 350 [1904].

2) Zincke und Prentzell, diese Berichte **38**, 4116 [1905].

3) Zincke und Siebert, diese Berichte **39**, 1930 [1906].

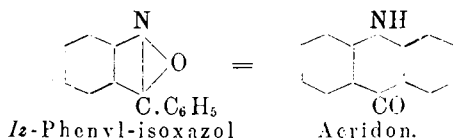
4) Ibid. 1932.

5) Nicht ganz rein, s. Zincke, ibid. **38**, 4116 Note [1905].

Im übrigen habe ich mich mit den Zinckeschen Körpern nicht befaßt (obwohl der Entdecker so freundlich war, mir dies zu gestatten), weil mich das zu weit von meinem Thema abgelenkt hätte¹⁾.

»Umlagerung« von Aryl-anthranilen in Acridone.

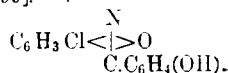
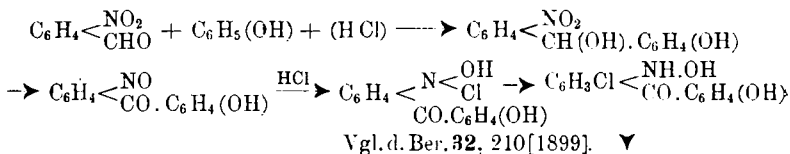
Bei Besprechung der Diazotierung von *l*-Phenylbenzoxazol und *l*-*p*-Tolylbenzoxazol wurde bereits andeutungsweise erwähnt, daß die Menge des Diazoniumsalzes äußerst gering ist, da die Hauptreaktion in der Bildung eines gelben Stoffs besteht, welcher beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Eiswasser ausfällt und durch Filtration vom Diazosalz getrennt wird. Es war leicht festzustellen, daß dieser Körper Acridon ist und seine Entstehungsweise der summarischen Gleichung:



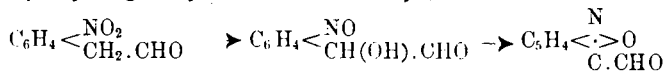
entspricht.

¹⁾ Die Deutung, welche Zincke (diese Berichte 38, 4118 [1905]) seiner Reaktion gibt — er nimmt an, daß sich NO_2 mit HCl zu $\text{N} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ verbindet

— erscheint mir weniger plausibel, als die in folgenden Symbolen ausgedrückte:



In dieser Formelreihe befindet sich keine Reaktion, welche nicht ihr bekanntes Analogon hätte. Ein solches ist z. B. die Kliegische Reaktion zwischen *o*-Nitrobenzaldehyd und Benzol, welche im gleichen Hefte unter dem Titel »Neue Beiträge zur Kenntnis des Anthranils« (S. 1660, Note 4) besprochen ist und ferner der schon von Zincke herangezogene Übergang des *o*-Nitrophenyllessigaldehyds in Anthroxanaldehyd, den ich im Sinne des Zeichens:

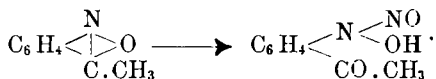


deute.

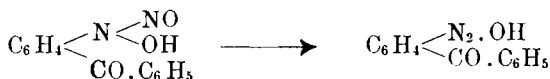
Diese neue Acridon-Synthese ist von den schon bekannten¹⁾ grundverschieden — schon äußerlich, denn sie vollzieht sich bereits bei -12° innerhalb einiger Sekunden, sie bedarf keiner konzentrierten Schwefelsäure (es genügt schon etwa 60-prozentige) und erfordert die Mitwirkung salpetriger Säure. Letztere ist unbedingt nötig, denn bei einem ohne sie ausgeführten Blindversuch blieb das *Iz*-Phenylanthranil unverändert. Daß die salpetrige Säure sich aktiv an dem Prozeß beteiligt, kann man schon an den begleitenden Farberscheinungen sehen.

Iz- γ -Tolyloxazol verhält sich wie Phenylloxazol und lagert sich unter gleichen Bedingungen in 3-Methylacridon um.

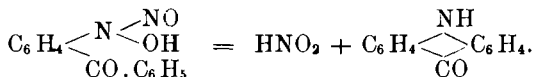
Welche Bedeutung der salpetrigen Säure bei diesen Isomerisationen zukommt, ergibt sich aus dem am Anfang dieser und in der vorangehenden Mitteilung enthaltenen Hinweis, daß gewöhnliche — und sehr wahrscheinlich auch arylierte — Benzisoxazole durch salpetrige Säure zunächst in substituierte Nitroso-arylhydroxylamine umgewandelt werden; z. B.:



Die arylierten (CO. Ar enthaltenden) Nitroso-phenylhydroxylamine nehmen nur insofern eine Sonderstellung ein, als sie neben der Reduktion zum Diazoniumsalz:



eine andere, bei ihnen zur Hauptreaktion werdende und durch das Aryl bedingte Veränderung erleiden: Zerfall in salpetrige Säure und ein Acridon:

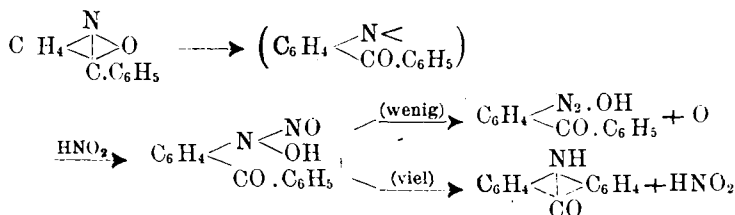


Als Grund für die Berechtigung der in dieser Gleichung enthaltenen Annahme kann ich anführen, daß neben dem betreffenden Acridon in der Tat eine (wenn auch äußerst geringe) Menge Diazoniumsalz nachgewiesen und sogar als Farbstoff zur Abscheidung gebracht wer-

¹⁾ Anschutz und Schroeter, Lehrb. d. anorgan. Chem. [II] X. Auflage S. 759 und 285.

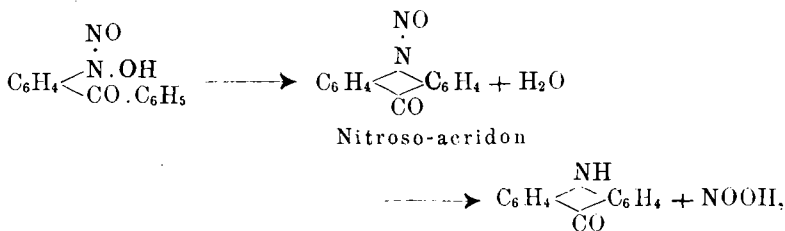
den kann; sie rührt offenbar von demjenigen Teil des Aroylnitroso-phenylhydroxylamins her, welcher sich der Abspaltung der salpetrigen Säure entzieht und infolgedessen der Reduktion zum Diazosalz anheimfällt.

Die »Umlagerung« des *l*-Phenylbenzisoaxazols in Acridon läßt sich also meines Erachtens am zweckmäßigsten in folgende Symbole:



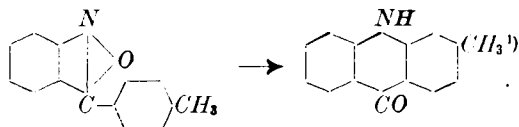
einkleiden, welche erkennen lassen, daß es sich um eine Folge *katalytischer Zwischenreaktionen* handelt. Man kann in diesem Fall von »Umlagerungskatalyse« sprechen. Die Hypothese über die Rolle der salpetrigen Säure — erst Aufnahme, dann Wiederabspaltung — wird wohl kaum erstem Widerspruch begegnen.

Eine andere, zunächst freilich nur auf hypothetische Lösung angewiesene Frage ist, auf welchen Etappen der Weg vom *o*-Benzoylnitrosophenylhydroxylamin zum Acridon führt. Ich selbst halte z. B. die in folgenden Symbolen ausgedrückte Annahme für recht plausibel:



und hoffe, daß sich ihre Berechtigung durch Darstellung eines Nitroso-acridons prüfen lassen wird, das hydrolytisch leicht in Acridon und salpetrige Säure spaltbar sein müßte.

Zum Schluß erwähne ich noch, daß Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrit ihre »umlagernde« Wirkung innerhalb weiter Konzentrationsgrenzen ausübt; die Überführung des *l*-Tolylanthranils in 3-Methylacridon z. B. konnte mit Säuren von 96 % bis zu solchen mit 62 % bewirkt werden; unterstützt man die Reaktion durch schwaches Erwärmen, so scheint sogar eine nur 50-prozentige Schwefelsäure ausreichend zu sein.

Umlagerung von *1z-p*-Tolyl-anthranil in *3*-Methyl-acridon.

0.3 g feingepulvertes *1z-p*-Tolyl-benzisoxazol, das ich der Güte des Hrn. Kliegl²⁾ verdanke, wurden bei -10° in 4 ccm englischer Schwefelsäure gelöst, die sirupöse, klare, schwach weingelbe Flüssigkeit mit 0.2 g (es genügt auch weniger) gepulvertem Natriumnitrit versetzt, wobei sie sofort braun wird, und zur Zerteilung der sich ausscheidenden Krystalle (Na_2SO_4 ?) mit dem Glasstab gründlich verrieben; da das Gefäß bisweilen aus der Kältemischung herausgenommen wurde, stieg die Temperatur zeitweis auf ca. $+20^{\circ}$. Nach 20 Minuten fällte Eiswasser hellgelbe Flocken (Filtrat F), welche bis zur Neutralität ausgewaschen wurden und 0.29 g wogen; sie sind fast analysenreines *3*-Methylacridon, Schmp. 342° , statt 344° . Das Waschwasser fluoresciert blau, und zwar stärker als das Filtrat selbst.

Wie man sieht, verläuft die Reaktion annähernd quantitativ.

Das Acridonderivat schmilzt — etwa 5° vorher sinternd und sich bräunend — bei $344\text{--}344.5^{\circ}$ (Bad 300° ; korr.) und bildet ein citronengelbes, krystallinisches Pulver (unter dem Mikroskop durchsichtige, glasglänzende Säulen), dessen alkoholische Lösung auch in sehr starker Verdünnung intensiv hellblau fluoresciert. Es gleicht auch im übrigen dem Acridon, so in der Fähigkeit zu sublimieren und sich schon in ganz wenig kaltem alkoholischem Kali mit orangegelber³⁾ Farbe und grünlich gelber Fluorescenz zu lösen.

Löslichkeit: Alkohol heiß leicht, kalt sehr schwer (leichter als Acridon) — Äther oder Benzol auch heiß schwer, daher die Farbe der Lösungen nur schwach gelb — Chloroform kalt schwer, heiß leicht (leichter als Acridon) — Petroläther sehr schwer.

0.1563 g Subst.: 0.4591 g CO_2 , 0.0754 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. C 80.34, H 5.30.

Gef. » 80.10, » 5.39.

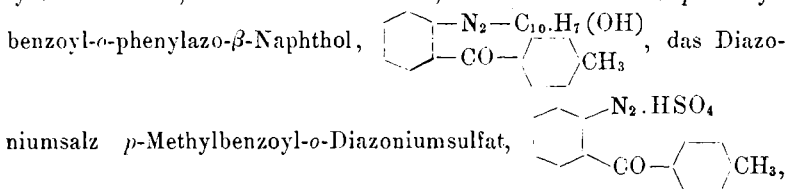
Das Filtrat F erzeugt, wie an einer Probe festgestellt wurde, mit α -Naphtholat ein intensives, nicht verblassendes Rot; das Diazoniumsalz wurde durch Eingießen in alkalische β -Naphthollösung als Farbstoff zur Abscheidung gebracht. Letzterer — erst als Trübung ausfallend — ballte sich nach kurzem Stehen zu schweren, zu Boden sin-

¹⁾ Nomenklatur nach Gräbe, Ann. d. Chem. **279**, 268 [1893].

²⁾ Diese Berichte **41**, 1848 [1908].

³⁾ Die entsprechende Lösung des Acridons ist rein gelb.

kenden Flocken zusammen, die aus Alkohol in moosartig gruppierten, roten Nadeln mit goldgrünem Flächenschimmer krystallisieren und in alkoholischem Kali leicht mit dunkelroter Farbe löslich sind. Wir konnten mit den etwa 4 mg, über die wir verfügten, zwar keine Analyse ausführen, zweifeln aber nicht, daß der Farbstoff *p*-Methylbenzoyl-*o*-phenylazo- β -Naphthol,



ist.

Folgender Versuch beweist, daß minimale, hinter den für 1 Mol. Nitrit berechneten weit zurückbleibende Mengen zur Umlagerung ausreichen: 0.05 g *Iz-p*-Tolylbenzisoazol werden in 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure von -14° mit dem Glasstab verrührt und zur klaren, schwach gelblichen Lösung 1 Tropfen einer einprozentigen Natriumnitritlösung (0.5 mg statt der berechneten 26 mg) hinzugefügt. Sofort dunkel grünlich-braune Färbung. Unmittelbar darauf wird in Eiswasser eingetragen, vom Niederschlag R filtriert und letzterer bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen; das Filtrat kuppelt stark himbeerrot mit α -Naphtholat und fluoresciert blau. R (0.046 g, erst bei 280° ganz geschmolzen) wurde dreimal mit Äther extrahiert, war dann hellgelb, schmolz bei 339° und erwies sich als fast reines Methylacridon. Der schmutzigbraune Ätherextrakt-Rückstand löste sich fast rückstandslos in kalter, schwach rauchender Salzsäure und bestand zur Hauptsache aus unangegriffenem *Iz*-Tolylantranil und nur wenig Methylacridon; beide sind mittels Dampf trennbar.

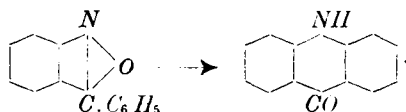
Bedenkt man, daß 60 % durch die winzige Menge salpetriger Säure umgesetzt waren, und daß von dieser noch ein Teil durch Selbstzersetzung verloren ging (man rechne sie deutlich), so tritt der katalytische Charakter der Reaktion klar zutage. Der Umsatz wäre vielleicht noch vollständiger gewesen, wenn man ihm etwas mehr Zeit gelassen hätte.

Um die Umlagerung mit ganz wenig Substanz in möglichst kurzer Zeit zu demonstrieren, braucht man bloß nach S. 1711, Nr. 2 zu verfahren, wobei es unnötig ist, ängstlich auf die Temperatur- und Nitritmenge achtzugeben.

Zum Nachweis, daß konzentrierte Schwefelsäure allein selbst bei Zimmertemperatur ohne Wirkung auf *Iz-p*-Tolylantranil ist, wurde ein Messerspitzen des letzteren in 4—5 Tropfen der Säure bei $+17^{\circ}$ gelöst und die schwach gelbe Flüssigkeit nach ca. 20 Sekunden in Eiswasser gegossen: fast farblose Ausscheidung von unverändertem *Iz*-Tolylantranil (Schmp. 93° statt 95.5° , leicht in konzentrierter Salzsäure löslich), keine Spur Methylacridon enthaltend, denn die alkoholische Lösung fluorescierte nicht. Der Gegenversuch — in ganz gleichartiger Weise, nur unter Zusatz von überschüssigem gepulvertem Natriumnitrit und unter Verreiben ausgeführt — ergab eine äußerst reichliche Fällung von fast reinem 3-Methylacridon (Schmp. 342° , statt 344 — 344.5°), dessen anthracenähnlich fluoreszierendes Filtrat intensiv rot mit

α -Naphtholat kuppelte. Merkwürdigerweise nahm das Rot in diesem Falle nach einigen Sekunden merkbar an Intensität ab, ohne jedoch zu verblassen. Die »Umlagerung« verriet sich übrigens beim zweiten Versuch schon durch die Farbänderung (Umschlag von schwach Gelblich in starkes Gelb)¹⁾, welche die Lösung auf Zusatz des Nitrits erfuhr.

Umlagerung von *l*-Phenyl-anthranil in Acridon,



0.109 g fein zerstäubtes *l*-Phenylbenzisoaxazol wurden in 3 cm konzentrierter Schwefelsäure von -15° unter Verreiben gelöst und zu dem schwach gelblichen, klaren Sirup 5 Tropfen einprozentiger Natriumnitritlösung (etwa 2.5 mg, während sich für ein Mol. ca. 40 mg berechnen) zugefügt. Sofortiger Umschlag der Farbe in grünliches Schwarz und deutlicher Geruch nach salpetriger Säure. Nach 2 Minuten langem Rühren (Temperatur stets -15°) wird in Eiswasser gegossen und im übrigen genau wie bei dem *l*-Tolylbenzisoaxazolversuch (vergl. S. 1719) verfahren. Das rohe Acridon wog soviel wie das Ausgangsmaterial und schmolz bei 319° (beg. Sintern 240°); 5—6-mal mit Äther gewaschen, wog er 0.05 g und schmolz nun wie ein von Hrn. Ullmann freundlichst überlassenes und hier nochmals umkristallisiertes Acridonpräparat und wie eine Mischung beider²⁾; auch im übrigen zeigten sich keine Unterschiede.

Der Rückstand des Ätherextrakts löste sich fast völlig in schwach rauchender, kalter Salzsäure und bestand zur Hauptsache aus unverändertem *l*-Phenylanthranil und wenig Acridon; nur ersteres ist —

¹⁾ Ob dieses Gelb und dasjenige, welches bei der Wechselwirkung zwischen Anthranil und salpetriger Säure (s. die voranstehende Mitteilung) auftritt,

das Vorhandensein des Molrests $\overset{\text{II}}{\text{Ar.N}} <$ andeutet
CHO

²⁾ Der Schmelzpunkt der beiden Acridone, des Ullmannschen und des meinigen war am Zinckeschen (kontrollierten) Thermometer bei 360° noch nicht erreicht; deshalb wurde in diesem Fall, wo es sich ja nur um einen Vergleich handelte, ein gewöhnliches (unkontrolliertes) Thermometer benutzt und keine Korrektur angebracht. Der Schmelzpunkt lag in beiden Fällen bei 345 — 346° (konstant aus Alkohol, citronengelbe Blättchen); vor dem Schmelzen werden beide Präparate dunkel und beginnen bei etwa 342° zu sintern. Nach Graebe und Lagodzynski (Ann. d. Chem. **276**, 45 [1903]) schmilzt Acridon bei 354° (korr.).

wenn auch langsam — mit Dampf flüchtig. Acridon löst sich in kalter, schwach rauchender Salzsäure äußerst spärlich.

Die Menge des auch hier entstandenen Diazoniumsalzes verdient quantitativ keine Berücksichtigung.

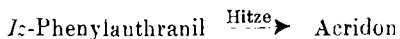
Durch Vermehrung der salpetrigen Säure würde es sicherlich gelingen, die »Umlagerung« auch in diesem Fall zu einer fast vollständigen zu machen.

Löst man ganz wenig *l*-Phenylanthranil in konzentrierter Schwefelsäure und fügt etwas gepulvertes Natriumnitrit hinzu, so wird selbst bei sofortigem Zusatz von Wasser fast reines Acridon gefällt und zwar in einer Menge, die anscheinend hinter der berechneten nicht weit zurückbleibt.

Da bisher nur zwei *l*-Arylbenzisoxazole von sicher ermittelter Konstitution bekannt sind, konnten die Grenzen des Gültigkeitsbereichs der im Vorgehenden beschriebenen »Umlagerungsreaktion« noch nicht abgesteckt werden.

Bei dieser Untersuchung hat mich mein Privatassistent, Hr. Dr. Fodor, in dankenswertester Weise unterstützt.

Nachschrift: Die Umwandlung der *l*-Aryl-benzisoxazole in Acridone ist unabhängig von mir — und zwar, wie ich auf privatem Weg erfuhr, etwa 5 Monate früher — auch von A. Kliegl ausgeführt, wie man aus seiner kürzlich erschienenen Mitteilung über diesen Gegenstand ersieht¹⁾. Kliegl hat auch angegeben, wodurch die ursprünglich geplante, gleichzeitige Veröffentlichung der beiderseitigen Beobachtungen verhindert wurde. Der von ihm beschrittene Weg (Erhitzen von trockenem oder mit Paraffin verdünntem *l*-Phenylbenzisoxazol auf 280—300°) ist von dem von mir benutzten prinzipiell verschieden. Die Deutung der einzelnen Reaktionsphasen entzieht sich bei Kliegl's Prozeß schon deshalb mehr als beim meinigen der experimentellen Kontrolle, weil jener sehr hohe Temperatur erfordert und verhältnismäßig wenig »glatt« verläuft. In der Beurteilung des Vorganges schließe ich mich Kliegl's Auffassung an, erblicke also ebenfalls in der Reaktion

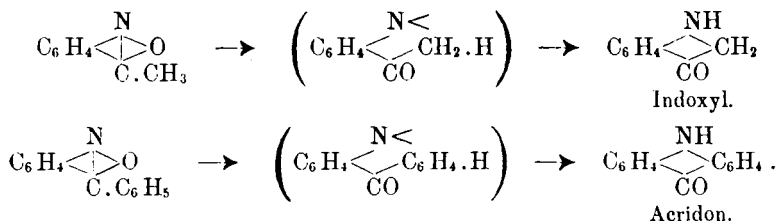


ein Analogon zu der von Elger und mir beobachteten Umwandlung des *l*-Methylanthranils in Indoxyl²⁾, und zwar halte ich es für wohl

¹⁾ Diese Berichte **42**, 591 u. bes. 594 [1909]. Obige Nachricht wurde dem druckfertigen Manuskript nach dem Erscheinen der Kliegl'schen Publikation hinzugefügt.

²⁾ Diese Berichte **36**, 1624 [1903].

möglich, daß sich beide Prozesse unter Zwischenbildung analoger Molreste abspielen:



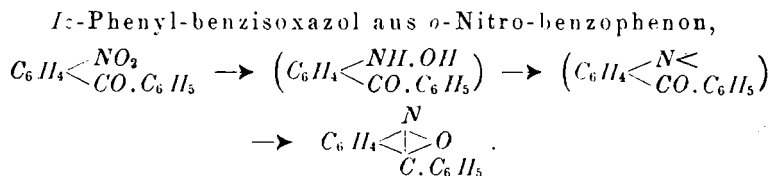
Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Eidgen. Polytechnikums.

255. Eug. Bamberger und Sven Lindberg:
Über *l*-Phenyl-benzisoxazol (*l*-Phenyl-anthranil).

(Eingegangen am 6. April 1909.)

Das vor mehr als 5 Jahren von uns aufgefundene *l*-Phenylbenzisoxazol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, ist bisher nur beiläufig und mit wenigen

Worten erwähnt worden¹⁾; da es durch die vorangehenden beiden Mitteilungen erheblich an Interesse gewonnen hat, so teilen wir nachstehend die schon früher in Aussicht gestellten experimentellen Einzelheiten aus unserm Arbeitsjournal vom Winter 1903—1904 mit. Das *l*-Phenyl-benzisoxazol kann nach zwei Methoden dargestellt werden: durch Reduktion von *o*-Nitro-benzophenon und durch Oxydation von *o*-Amino-benzophenon; erstere ist die empfehlenswertere Methode.



In die unter Rückfluß fast zum Sieden erhitzte Lösung von 4.4 g *o*-Nitrobenzophenon in 9 g Eisessig werden im Verlauf von 15—20 Minutenweise 3 g Stanniol eingetragen — neues erst dann, wenn das alte gelöst ist. Durch zeitweiliges Erhitzen mit der Flamme wird die

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1615. 3650 [1903].