

$C_6H_5.NO_2$  von 5 Tropfen pro 1 Minute — gar nicht verändert. Bei weiterem Erwärmen des Reaktionsrohres tritt nur Verkohlung ein.

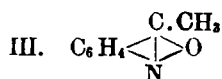
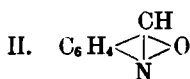
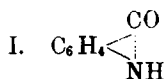
Bariumhydroxyd reduziert das Nitrobenzol bei ca.  $250^\circ$  zu Anilin und Phenazin. Azobenzol wird hierdurch nicht gebildet. Die Hauptmasse des Nitrobenzols bleibt ohne Veränderung. Das Anilin nebst Phenazin wurde mit Salzsäure von unverändertem Nitrobenzol befreit. Man fügt zu diesem salzsauren Extrakte der basischen Reaktionsprodukte heißes Wasser: das Phenazin scheidet sich als freie Base sofort aus, während das Anilinchlorhydrat in Lösung bleibt.

### 312. Johannes Scheiber: Über die Homologie von Anthranil und Methyl-anthranil.

[Mitteilung aus dem Inst. von E. Beckmann, Lab. f. a. Ch. der Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Juli 1911.)

Zur Entscheidung der Frage, ob Anthranil (I bezw. II) und Methylanthranil<sup>1)</sup> (III) homolog sind oder nicht, ist von physikalischen



Methoden der Konstitutionsbestimmung bislang lediglich die refraktometrische herangezogen. Das Ergebnis war kein eindeutiges. Denn wenn auch J. W. Brühl<sup>2)</sup> unbedingt Vorliegen von Homologie annahm, so war doch kurz zuvor von R. Anschütz<sup>3)</sup> und O. Schmidt<sup>4)</sup> das nichthomologe Anthranilsymbol I ebenfalls refraktometrisch begründet<sup>5)</sup>.

In der Folgezeit ist denn auch das vorliegende Homologieproblem ständig von neuem diskutiert worden. Auf die Debatte kann hier

<sup>1)</sup> In vorliegender Arbeit ist die alte Nomenklatur beibehalten. G. Heller (B. 36, 4184 [1903]) bezeichnet Methylanthranil als Methylanthroxan. Von E. Bamberger (B. 42, 1674 [1909]) sind für Anthranil bezw. Methylanthranil die Namen Benzisoxazol bezw. Iz-Methylbenzisoxazol vorgeschlagen.

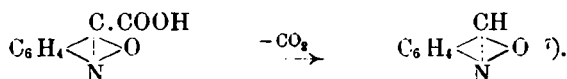
<sup>2)</sup> B. 36, 3637, 4294 [1903]; Ph. Ch. 59, 507 [1907]; auch die Differenz der Molvolumina deutet auf Vorliegen von Homologie (B. 36, 3644 [1903]).

<sup>3)</sup> R. Anschütz und O. Schmidt, B. 35, 3472 [1902].

<sup>4)</sup> B. 36, 824, 2465 [1903]; Ph. Ch. 58, 539 [1907].

<sup>5)</sup> Nach E. Bamberger, B. 42, 1649 [1909], haben die genannten Autoren inzwischen ihren Standpunkt geändert.

nicht eingegangen werden<sup>1)</sup>. Es sei nur auf zwei Punkte hingewiesen, welche gerade in letzter Zeit erörtert sind. Der eine betrifft das Verhalten von Anthranil und Methylantranil gegenüber Salzsäure und festem Nitrit, der andere die Beziehungen der Anthroxansäure zum Anthranil. Nach G. Heller<sup>2)</sup> soll Anthranil sich gegenüber Salzsäure und Nitrit anders verhalten als Methylantranil, wenn die Säure 23 % HCl enthält. In 39-proz. Säure würden analoge Produkte erhalten<sup>3)</sup>. Diese Erscheinung solle so zu erklären sein, daß Anthranil der Konstitution I die Tendenz habe, unter dem Einfluß der konzentrierten Säure in solches der Struktur II überzugehen<sup>4)</sup>. Diese Umwandlung erfolge aber noch nicht in 23-proz. Säure. E. Bamberger und Jarl Lubliu traten den Grundlagen dieser Auffassung zwar entgegen, indem sie gleichartigen Reaktionsverlauf auch beim Arbeiten in 23-proz. Säure behaupteten<sup>5)</sup>. G. Heller hat ihrer Ansicht indes nicht zustimmen vermocht<sup>6)</sup>. — Weiterhin ist darauf hingewiesen, daß Anthroxansäure durch Kohlensäure-Abspaltung in Anthranil übergehen müsse, falls letzteres im Sinne von II konfiguriert sei:



Eintritt einer derartigen Reaktion ist ja unzweifelhaft nachgewiesen, indes in Ausbeuteverhältnissen<sup>8)</sup>, welche allzuweite Schlußfolgerungen nicht ratsam erscheinen lassen. Später haben dann zwar E. Bamberger und Sven Lindberg<sup>9)</sup> gezeigt, daß Anthroxansäure auf analoge Weise darstellbar sei, wie Anthranil bezw. Methylantranil. Trotzdem erschien Auffindung neuer durchsichtiger Beziehungen nicht überflüssig. Denn die unzweifelhafte Bildungsanalogie von Anthranil und Methylantranil hat ja die Diskussion der Homologie beider auch nicht verhindert.

<sup>1)</sup> Die Literatur befindet sich in diesen Berichten und im Journal für prakt. Chemie. Eine Arbeit G. Hellers ist in den Ber. Königl. Sächs. Ges. Wiss. Leipzig **62**, 46–56 [1910] abgedruckt.

<sup>2)</sup> J. pr. [2] **77**, 161 u. 168 [1908].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] **80**, 325 [1909]. <sup>4)</sup> l. c. S. 328.

<sup>5)</sup> B. **42**, 1676 [1909]; E. Bamberger, J. pr. [2] **81**, 254 [1910].

<sup>6)</sup> Ber. Königl. Sächs. Ges. Wiss. **62**, 51, Anm. 4, [1910].

<sup>7)</sup> G. Heller, J. pr. [2] **77**, 161 u. 168 [1909]; **80**, 321 ff. [1910]; Ber. Königl. Sächs. Ges. Wiss. **62**, 53 [1910]; E. Bamberger und Elger, B. **42**, 1664 [1909]; E. Bamberger, J. pr. [2] **81**, 254 [1910].

<sup>8)</sup> Die Umwandlung erfolgt zu 0.25%; nebenher entstehen 35% Anilin (vergl. G. Heller, Ber. Königl. Sächs. Ges. Wiss. **62**, 54 [1910]).

<sup>9)</sup> B. **43**, 122 [1910].

Es lag nahe, über die noch offenen Fragen der angedeuteten Art Aufschluß durch Anwendung einer physikalischen Methode anzustreben, wozu Untersuchung der ultravioletten Absorption geeignet erschien.

So konnte Feststellung der Homologie keine Schwierigkeiten bieten. Der geringe Einfluß, den Ersatz von Wasserstoff durch Methyl auf den Charakter der Absorption hat, ist ja in so vielen Fällen festgestellt<sup>1)</sup>, daß man unbedenklich auch umgekehrt aus der Analogie der Absorptionen einer Wasserstoff- und ihrer Methylverbindung auf Konstitutionsgleichheit schließen darf. Um so mehr, da selbst feinere strukturelle Verschiedenheiten den Charakter der Absorption außerordentlich beeinflussen<sup>2)</sup>.

Über eventuelle Änderungen des Strukturzustandes der Anthranile durch Salzsäure mußten Absorptionsmessungen ebenfalls Aufklärung geben. Endlich war auch aus der Art der Anthroxansäure-Absorption ein Rückschluß auf deren Beziehung zum Anthranil möglich.

Das Ergebnis der Untersuchung bildet den Gegenstand dieser Mitteilung. Bemerkt sei, daß die benutzten Präparate in liebenswürdiger Weise von Hrn. G. Heller zur Verfügung gestellt wurden, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei. Im übrigen hat Hr. cand. A. Deutschland bei Ausführung der zahlreich angestellten Versuche Anteil gehabt<sup>3)</sup>.

Zunächst wurde (Fig. I) das Verhalten von Anthranil und Methylanthranil in verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Äther, Hexan) festgestellt. Ein Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Absorptionskurven war kaum zu konstatieren. Ein Versuch, an Stelle der verdünnten Lösungen homogenes Anthranil zu benutzen, scheiterte an dessen allzustarker Absorption, weil die Herstellung der benötigten sehr

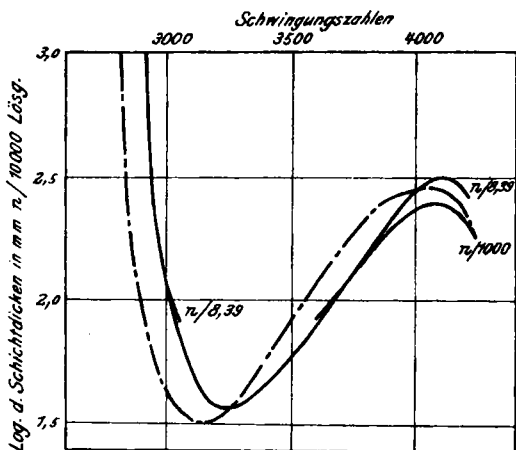
<sup>1)</sup> Es sei auf die Tatsache hingewiesen, daß die Absorptionen einer Säure und ihres Methylesters fast oder vollkommen identisch sind. Übereinstimmung im Charakter der Absorption zeigt sich ferner bei Benzol und Toluol, Benzaldehyd und Acetophenon usw.

<sup>2)</sup> Keto- und Enolform, Lactam und Lactim usw. absorbieren verschieden.

<sup>3)</sup> Die Messungen wurden mit einem Bunsen-Kirchhoffschen Spektroskop ausgeführt, dessen Optik aus Quarz-Flußspat-Achromaten bestand. Die Länge der Spektren war etwa 5 cm. Als Lichtquelle diente ein starker Eisenfunke, der bei 20 Sek. Belichtungsdauer gute Bilder zu erzeugen erlaubte. Photographiert wurde mit Color-Platten, entwickelt mit stets frisch vorbereitetem Adurolentwickler, unter Zusatz von etwas Bromkalium. Das Ausmessen geschah mit Hilfe einer Standartplatte, wobei die Intensitätsdifferenzen des Eisenlichtes möglichst berücksichtigt wurden. (Vergl. H. Ley, Farbe und Konstitution, 1911, S. 223.) Die graphische Darstellung ist die übliche.

dünnen Schichten (0.001 mm und weniger) nicht gelang. Wohl aber wurde eine konzentriertere Hexanlösung,  $n_{D,39}^{20}$ , gemessen, ohne daß sich indes hierbei andere Abweichungen ergeben hätten, als in den Versuchsfehlern begründet sind. Das Zusammenfallen der Kurven für  $n_{D,1000}^{20}$ - und  $n_{D,39}^{20}$ -Lösungen beweist, daß Anthranil — wenigstens in Hexan — dem Beerschen Gesetz gehorcht, ein Zeichen für die Unabhängigkeit seines Molekularzustandes von der Verdünnung.

Figur I.



Anthranil in Alkohol, Äther, Hexan —————  
Methylantranil in Alkohol, Äther, Hexan - - - - -

Weiterhin aber, und das ist das wesentlichste Ergebnis dieser Messungen, zeigte sich im Absorptionsvermögen von Anthranil und Methylantranil eine Analogie, die gar keinen anderen Schluß zuläßt, als den, daß beide Stoffe tatsächlich homolog sind. Ein Anthranil der Formel I hätte eine abweichende Absorption besitzen müssen.

Die vorstehende Schlußfolgerung findet ihre Bestätigung auch im optischen Verhalten der beiden Anthranile bei Gegenwart von Salzsäure.

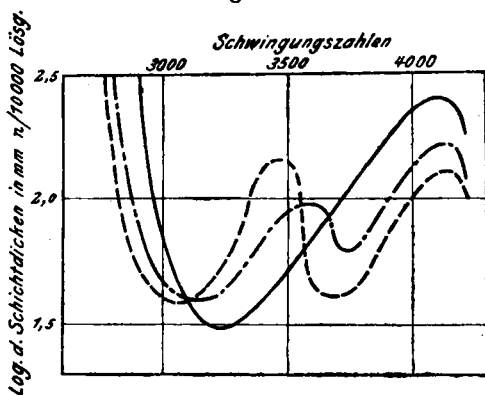
Zunächst konnte festgestellt werden, daß selbst 100 Äquivalente HCl das Absorptionsvermögen alkoholischer Lösungen nicht beeinflussen. Ein anderes Verhalten zeigte sich aber bei Lösungen in wäßriger Salzsäure.

Zur Untersuchung der hierbei obwaltenden Verhältnisse wurde in folgender Weise verfahren: Abgewogene Mengen der beiden Anthranile wurden mittels 4.9-proz. Salzsäure zu  $n_{D,50}^{20}$  gelöst. Von diesen Urösungen waren dann je 2.5 ccm auf 100 ccm zu verdünnen, damit die für die Untersuchung benötigte Konzentration  $n_{D,1000}^{20}$  resultierte. Das

Auffüllen geschah mit 4.9-, 24.5-<sup>1)</sup> und 39-proz. Salzsäure. Bei Bereitung der Versuchslösungen wurde mit möglichster Schnelligkeit verfahren und die Absorptionsmessung sofort angeschlossen.

In Figur II und III sind die derart erhaltenen Versuchsergebnisse wiedergegeben.

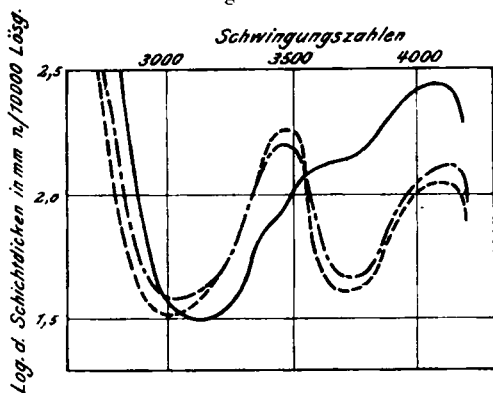
Figur II.



## Anthranil

in 4.9-proz. HCl ———, in 24.5-proz. HCl - - - - -  
in 39-proz. HCl - · - · - ·, Urlösung  $\frac{1}{50}$  in 4.9-proz. HCl, frisch.

Figur III.



## Methylantranil

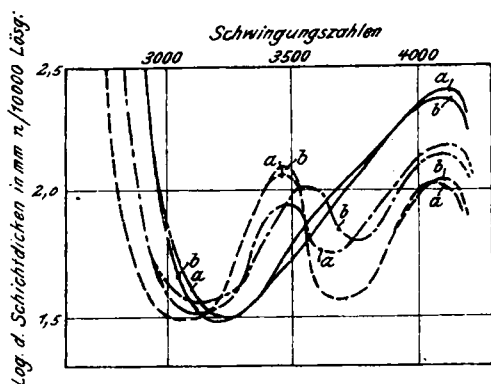
in 4.9-proz. HCl ———, in 24.5-proz. HCl - - - - -  
in 39-proz. HCl - · - · - ·, Urlösung  $\frac{1}{50}$  in 4.9-proz. HCl, frisch.

<sup>1)</sup> G. Heller hat bei seinen Versuchen — vergl. l. c. — 23-proz. Salzsäure benutzt. Bei Verdünnung von 97.5 ccm 24.5-proz. Säure mit 2.5 ccm Säure von 4.9% resultiert ein Gemisch mit 24 % HCl. Schwankungen von 1—2% im Salzsäuregehalt beeinflussen das Resultat in keiner Weise, weshalb die Konzentrationen 23—25% praktisch gleich zu setzen sind.

Man sieht deutlich, daß der Charakter der Absorption bei beiden Anthranilen durch die Konzentration der zur Bereitung der Lösungen benutzten Säure in erheblichem Maße beeinflusst wird. Während aber in 4.9-proz. Säure die Absorptionen beider Stoffe einander sehr ähnliche sind (obwohl beim Methylantranil schon eine kleine Andeutung einer zweiten Bande erkennbar ist), weisen sie in 24.5-proz. Säure eine deutliche Verschiedenheit von einander auf, die in 39-proz. Säure wieder verschwunden ist. Es ergibt sich hieraus, daß die von G. Heller betonte Unterschiedlichkeit des Zustandes von Anthranil und Methylantranil in ca. 24-proz. Salzsäure tatsächlich besteht und in 39-proz. Säure auch wieder aufgehoben ist. Unzutreffend ist indes die Meinung, derzufolge die konzentrierte (39-proz.) Säure Anthranil der Formel I in solches vom Typ II umlagere. Die Verhältnisse liegen vielmehr so, daß gleichartig konstituiertes Anthranil und Methylantranil durch Salzsäure verschiedener Konzentration zwar qualitativ, aber nicht quantitativ gleichartig beeinflusst werden.

In den eben skizzierten Verhältnissen ändert sich auch nichts, wenn man die zur Untersuchung benötigten  $\frac{1}{2000}$ -Lösungen unter Benutzung von  $\frac{1}{50}$ -Urlösungen in 39-proz. Salzsäure anfertigt. (Fig. IV und V, Kurven a). Selbst nach 8—10-tägigem Stehen dieser Urlösungen ist das Absorptionsbild das gleiche geblieben (Kurven b).

Figur IV.



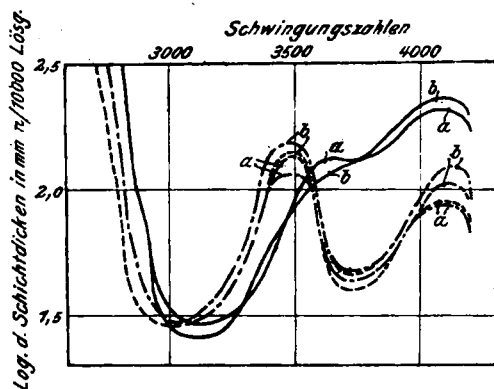
## Anthranil

- in 4.9-proz. HCl ———, Urlösung  $\frac{1}{50}$  in 39-proz. HCl.  
 in 24.5-proz. HCl - - - - -, a = sofort untersucht.  
 in 39-proz. HCl ······, b = nach 8—10 Tagen.

Es ist das ein Beweis für die große Beständigkeit der Anthranile gegenüber Salzsäure und eine optische Bestätigung früherer Angaben

hierüber<sup>1)</sup>. Gleichzeitig ergibt sich, daß die Ursache der veränderten Absorption nicht in einer Aufspaltung durch die Salzsäure gesehen werden darf, denn alsdann wären Verschiedenheiten bei den über die  $n_{150}$ -Urlösungen in 4.9- bzw. 39-proz. Säure bereiteten Versuchslösungen zu erwarten gewesen.

Figur V.



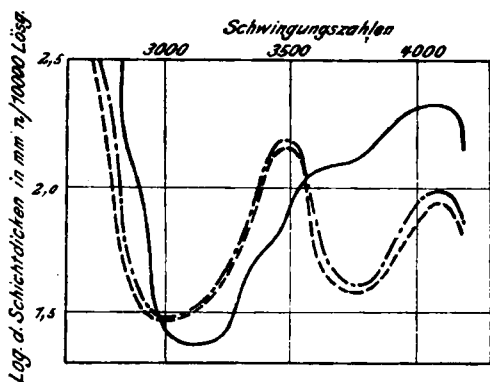
## Methylantranil

in 4.9-proz. HCl ———, Urlösung  $n_{150}$  in 39-proz. HCl.  
 in 24.5-proz. HCl - - - - -, a = sofort untersucht.  
 in 39-proz. HCl ·······, b = nach 8—10 Tagen.

Merkwürdigerweise verhalten sich die Urlösungen in 4.9-proz. Salzsäure beim Altern etwas anders. Denn während die des Methylantranils nach 12 Tagen noch Kurven der bei sofortiger Untersuchung erhaltenen Art resultieren ließ (Fig. VI, vergl. III), ergab die des Anthranils abweichende Absorptionen. So zeigte schon am 3. Tage die Kurve der 4.9-proz. Salzsäurelösung Andeutungen einer zweiten Bande (Fig. VII, vergl. II); in 24.5- bzw. 39-proz. Säure war ferner jetzt eine größere Übereinstimmung als vorher zu konstatieren, indem die zweite der hier sonst zu beobachtenden Banden völlig verflachte. Über die Ursache dieser Erscheinung kann Sicheres nicht gesagt werden.

<sup>1)</sup> Angaben hierüber finden sich an verschiedenen Stellen der Anthranil-Literatur. Für Anthranil ist die Säurebeständigkeit schon von P. Friedländer und R. Henriques (B. 15, 2105 [1888]), sowie P. Friedländer und W. Schreiber (B. 28, 1384 [1895]) hervorgehoben worden; sie ist mehrfach mit Rücksicht auf die Konstitution des Anthranils diskutiert worden. Für Methylantranil bezeugt die Säurebeständigkeit u. a. G. Heller, J. pr. [2] 80, 328 [1909] sowie Abh. Königl. Sächs. Ges. Wiss. 62, 55 [1910].

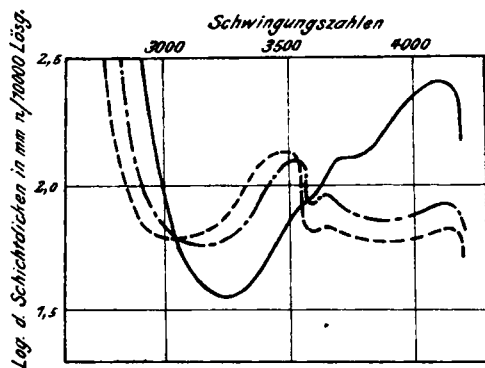
Figur VI.



## Methylanthranil

in 4.9-proz. HCl ———, in 24.5-proz. HCl - - - - -  
 in 39-proz. HCl - · - · - ·, Urlösung  $\frac{1}{50}$  in 4.9-proz. HCl, 12 Tage alt.

Figur VII.



## Anthranil

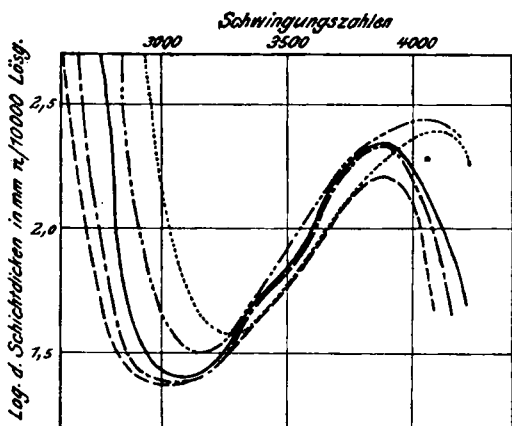
in 4.9-proz. HCl ———, in 24.5-proz. HCl - - - - -  
 in 39-proz. HCl - · - · - ·, Urlösung  $\frac{1}{50}$  in 4.9-proz. HCl, 3 Tage alt.

Die optischen Beziehungen der beiden Anthranile zur Anthroxansäure finden sich in Fig. VIII dargestellt. Man sieht, daß die Säure in Alkohol und Äther gleichartig absorbiert. Zugleich erkennt man die Analogie ihrer Absorption mit denjenigen der beiden Anthranile. Die Carboxylgruppe hat die Lage der Anthranil-Bande lediglich ein wenig nach Rot verschoben und zugleich etwas vertieft, also den von



vornherein zu erwartenden bathochromen Einfluß gezeigt<sup>1)</sup>. Hiernach darf sicher angenommen werden, daß die auf Grund chemischer Feststellungen angenommene Konstitutionsanalogie zwischen Anthroxansäure und Anthranil zu Recht besteht.

Figur VIII.



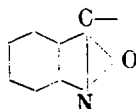
Anthroxansäure in Alkohol und Äther —————

Anthroxansäure in 4.9-proz. HCl - - - - - , in 39-proz. HCl . . . . .

Anthranil in Alkohol usw. . . . .

Methylanthranil in Alkohol usw. - - - - -

Wäßrige Salzsäure verändert das Absorptionsvermögen der Anthroxansäure kaum, wie die weitgehende Übereinstimmung im Verlauf der für Lösungen in Alkohol bezw. Äther, 4.9- und 39-proz. Salzsäure gefundenen Absorptionskurven beweist. Hieraus ist ein Einfluß des am Isoxazolkomplex



sitzenden Substituenten auf das Verhalten der Iz-Benzisoxazole gegen Salzsäure zu folgern, derart, daß positive Atome oder Gruppen (H bezw. CH<sub>3</sub>) günstig, negative (COOH) hemmend wirken. Da der an sich nur schwach basische Charakter der Anthranile in der Anthroxansäure wohl so gut wie völlig zum Verschwinden gekommen ist, erscheint Annahme von Salzbildung als wahrscheinlichste Ursache der nur bei

<sup>1)</sup> Vergl. H. Ley, Farbe und Konstitution, Leipzig 1911, S. 125.

den Anthranilen beobachteten Beeinflussungen durch die Salzsäure<sup>1)</sup>. Allerdings sind auch Veränderungen anderer Art denkbar, bei denen das Carboxyl der Anthroxansäure hemmend wirken könnte. Eine Entscheidung ist zurzeit noch nicht möglich.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 313. Gustav Heller:

#### Zur Kenntnis der *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure.

[Mittl. a. d. Laboratorium für Angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Juli 1911.)

Gelegentlich meiner Versuche über Anthranil<sup>2)</sup> habe ich auch die *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen und die Verbindung statt nach der bisherigen Vorschrift von Claisen

<sup>1)</sup> Die Verschiedenheit in den Absorptionen der freien Anthranile und der hiernach eventuell anzunehmenden Chlorhydrate deutet auf strukturelle Änderungen bei der Salzbildung hin. Vielleicht bilden sich auch isomere Salze, von denen das eine normal, d. h. ähnlich wie die freie Base, das andere abweichend absorbiert. Vergl. hierzu die Mitteilungen A. Hantzsch<sup>3)</sup> über isomere Pyridin- Chinolin- Acridin- usw. -Salze, B. 44, 1783 [1911].

<sup>2)</sup> Aus den voranstehenden Versuchen von Hrn. Joh. Scheiber ergibt sich als bemerkenswertes Ergebnis die durch den Verlauf der Kurven anschaulich gemachte Verschiedenheit des Zustandes von Anthranil und Methylanthroxan (Methylantranil) in 23-prozentiger Salzsäure, welche chemisch von mir dargetan wurde.

Tafel III zeigt, daß Methylanthroxan in 24.5-prozentiger wäßriger Salzsäure strukturidentisch ist mit der in der 39-prozentigen Säure enthaltenen Verbindung. Damit nahezu identisch ist die Kurve des Anthranils in 39-prozentiger Salzsäure (II). Dem entspricht die Tatsache, daß Methylanthroxan und Anthranil in 39-prozentiger Salzsäure und Nitrit die gleiche Reaktion erleiden (Addition von Chlor und Entstehung einer Diazoniumverbindung). Dagegen ist die Anthranilkurve in 24.5-prozentiger Salzsäure erheblich verschieden. Damit in Einklang ist das Versuchsergebnis, daß Anthranil mit Natriumnitrit und 23-prozentiger Salzsäure eine Nitrosohydroxylaminverbindung gibt, während Methylanthroxan in den beiden Säurekonzentrationen sich im wesentlichen gleich verhält.

Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die in Tafel I und VIII angezeigte Homologie von Anthranil und den Verbindungen der Anthroxanreihe durch eine Annäherungsformel auszudrücken ist, etwa der Art, wie sie im J. pr. [2] 80, 328 angegeben ist. Während nun früher auf Grund von chemischen Fest-