

den Anthranilen beobachteten Beeinflussungen durch die Salzsäure¹⁾. 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 Anthranil²⁾ habe ich auch die *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen und die Verbindung statt nach der bisherigen Vorschrift von Claisen

¹⁾ 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. Hantzsch³⁾ über isomere Pyridin- Chinolin- Acridin- usw. -Salze, B. 44, 1783 [1911].

²⁾ 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 (Methylanthranil) in 23-prozentiger Salzsäure, welche chemisch von mir dargestellt 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-

und Shadwell¹⁾ nach neuer Methode aus der durch K. Amberger und mich²⁾ leicht zugänglich gewordenen *o*-Nitro-mandelsäure dargestellt.

In kalter alkalischer Lösung wird diese von Permanganat ziemlich glatt in die Ketonsäure übergeführt, wobei nur wenig *o*-Nitrobenzoesäure nebenher entsteht. Die *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure wurde so leicht in einem Zustande der Reinheit erhalten, der nach der bisherigen Arbeitsweise sich nicht erreichen läßt, denn wir fanden für die Verbindung den Schmp. 156—157°, statt des bisher als höchster beobachteten von 123°.

Ergänzend zu den von E. Bamberger³⁾ behufs Gewinnung von Anthroxansäure angestellten Reduktionsversuchen sei bemerkt, daß die Bildung derselben besonders glatt bei Anwendung von Zinkstaub und Ammoniak verläuft.

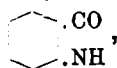
o-Nitrophenyl-glyoxylsäure.

(Mit Friedrich Frantz und Heinrich Jürgens.)

50 g *o*-Nitromandelsäure wurden in 1 l Wasser und Alkali gelöst und zu der gekühlten Flüssigkeit eine Lösung von 27 g Kaliumpermanganat in der zwanzigfachen Menge Wasser innerhalb einer halben Stunde zufließen gelassen. Am anderen Tage wurde filtriert, der

stellungen angenommen wurde, daß Anthranil sich leichter durch Salzsäure beeinflussen lasse, als das Methylanthroxan, haben die vorstehenden optischen Versuche das Gegenteil erwiesen.

Da nun aber von zwei Homologen die Wasserstoffverbindung beweglicher sein sollte als die Methylverbindung, so dürfte die gerade umgekehrte Feststellung im vorliegenden Falle ein Hinweis darauf sein, daß das Anthranil der Hauptsache nach in einem begünstigteren Zustande vorhanden ist als das Methylanthroxan. Bei Stoffen mit einer Carbazoxygruppe ist aber der Säureamidtyp der bevorzugtere, wie der Verlauf der Beckmannschen Umlagerung bei solchen Stoffen beweist. Vergl. auch die verschiedenen Fälle der Umlagerung von Anthroxanderivaten in solche mit der Gruppierung



B. 42, 4560 [1909] und Ber. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wissensch. 1910, 56. Die sonst nicht realisierbare Reversibilität der Reaktion kann bei Stoffen der hier diskutierten Art nicht überraschen.

Es scheint also nicht unberechtigt zu sein, bei dem Anthranil mit einer Art Tautomerie zu rechnen, für welche die sonst bekannten Tautomeriefälle kein völliges Analogon bieten.

¹⁾ B. 12, 350, 1945 [1879]; vergl. Fehrlin, B. 23, 1577 [1890].

²⁾ B. 37, 949 [1904]. Von der Firma Kalle & Co. wurde mir ein größeres Quantum freundlichst zur Verfügung gestellt.

³⁾ B. 43, 126 [1910].

Braunstein mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filtrat auf ca. 400 ccm eingedampft und stark angesäuert. Die beim längeren Stehen in der Kälte ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltriert (Ausbeute 40—41 g) und nach dem Trocknen zur Entfernung von *o*-Nitrobenzoesäure zweimal mit je 200 g Benzol ausgekocht und heiß filtriert. Der Rückstand (30 g) wurde in 90 ccm Wasser in der Wärme gelöst, worauf beim Erkalten die Ketonsäure sich in farblosen, schief abgeschnittenen Säulen (27 g) abschied. Durch nochmalige Krystallisation wird sie ganz rein erhalten und schmilzt dann bei 156—157° unter Zersetzung. Die Substanz löst sich leicht in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Essigester, Toluol, Ligroin und Äther.

0.1562 g Sbst.: 0.2840 g CO₂, 0.0392 g H₂O. — 0.112 g Sbst.: 6.8 ccm N (20°, 761 mm).

C₉H₅O₃N. Ber. C 49.23, H 2.56, N 7.18.
Gef. » 49.59, » 2.79, » 6.92.

Die Identität mit der von Claisen und Shadwell dargestellten Verbindung ergab sich aus der Überführung in *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure-phenylhydrazon und in Isatin.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte wurden aus 1 g nur 0.2—0.3 g Anthroxansäure erhalten. (Im Filtrate wurden durch Phenylhydrazin geringe Mengen unveränderter Nitrosäure, sowie anscheinend Spuren von *N*-Oxy-isatin nachgewiesen.)

Dagegen gab folgendes Verfahren befriedigende Resultate. 1 g *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure wurden in 5 g Wasser und 2½ g 15-proz. Ammoniak gelöst, dann 0.5 g Chlorammonium und allmählich 1 g Zinkstaub eingetragen, wobei zunächst mit Wasser gekühlt wurde, während später die Temperatur auf Handwärme stieg. Es scheidet sich ein schwer lösliches Zinksalz ab, welches abfiltriert wurde. Aus dem Filtrate wurde mit Salzsäure Anthroxansäure ausgefällt; das Zinksalz wurde mit Soda umgesetzt und daraus ebenfalls Anthroxansäure erhalten. Die Gesamtausbeute betrug 0.6 g = 72% der Theorie.

o-Nitrophenyl-glyoxylsäure-äthylester.

Er entsteht durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure, wurde mit Wasser ausgefällt, mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit Sodalösung behandelt, getrocknet und verdampft. Der Rückstand wurde aus Benzol mit Ligroin krystallisiert erhalten. Schmp. 43—44.5°. Leicht löslich, krystallisiert auch aus Ligroin allein. Ausbeute 3.4 g aus 5 g Säure.

0.1312 g Sbst.: 0.2574 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.1282 g Sbst.: 7.1 ccm N (15°, 749 mm).

C₁₀H₉O₃N. Ber. C 53.81, H 4.04, N 6.28.
Gef. > 53.51, > 4.28, > 6.35.

Anthroxansäure-äthylester.

0.6 g Zinnchlorür wurden in 1.2 g konzentrierter Salzsäure gelöst und abgekühlt. Es wurden nun langsam 0.2 g *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäureester eingetragen und bei Zimmertemperatur verrührt, wobei die Temperatur konstant gehalten wurde. Der Ester verwandelte sich zunächst in ein gelbrotcs Öl, welches nach einiger Zeit farblos krystallisierte. Die filtrierte und mit Salzsäure gewaschene Substanz wurde nach dem Trocknen aus Ligroin krystallisiert und so in langen, büscheligen Nadeln vom Schmp. 64—65° erhalten. Leicht löslich in organischen Solvenzien.

0.1104 g Sbst.: 0.2534 g CO₂, 0.0483 g H₂O. — 0.1056 g Sbst.: 6.55 ccm N (19°, 749 mm).

C₁₀H₉O₃N. Ber. C 62.82, H 4.71, N 7.33.
Gef. > 62.60, > 4.86, > 7.00.

Durch Kochen mit Natronlauge wird der Ester glatt zur Anthroxansäure verseift.

Anthroxansäure-methylester.

Aus der Säure ließ sich der Ester am leichtesten über das Silbersalz gewinnen.

1 g Anthroxansäure wurde in wenig Natronlauge gelöst und mit starker Lauge das Salz zum Krystallisieren gebracht. Dasselbe wurde abgesogen, in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Das mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Silbersalz wurde in letzterem Lösungsmittel suspendiert und mit überschüssigem Jodmethyl 24 Stunden stehen gelassen. Es wurde filtriert und verdunstet, worauf der Rückstand krystallisierte und aus Ligroin in farblosen Büscheln vom Schmp. 70° erhalten wurde.

0.0849 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 744 mm).

C₉H₇O₃N. Ber. N 7.91. Gef. N 7.91.