

Krystalle. Beim Umlösen aus Alkohol bildeten sich derbe, gelbe Aggregate vom Schmp. 135°. Aus einem Gemisch von Toluol und Ligroin wurden dagegen fast farblose, feine Krystalle vom gleichen Verflüssigungspunkt erhalten. (Erstarrte gelb.)

0.0725 g Sbst.: 10.05 ccm N (19°, 746 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.90.

Die Lösung des Nitrils in Alkohol gibt mit konz. Salzsäure ein farbloses Salz, aus dem die gelbe Modifikation wiedergewonnen wird.

Das entsprechende Derivat des *m*-Toluidins wurde in farblosen Blättchen vom Schmp. 104° erhalten (ber. N 15.73, gef. N 15.88). Die *m*-Nitro-benzylidenverbindung des *m*-Toluidins schmilzt bei 79°.

m-Nitrophenyl-*p*-toluidino-essigsäurenitril.

Bei den Ansätzen mit *p*-Toluidin krystallisiert zuerst das bekannte *m*-Nitro-benzylidenderivat aus und beim Stehen der Mutterlaugen das Nitril in kleinen, gelben Krystallen, welche nach dem Umlösen aus wenig Alkohol bei 75–76° schmolzen.

0.1224 g Sbst.: 0.3043 g CO₂, 0.0561 g H₂O. — 0.0760 g Sbst.: 10.45 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{15}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 67.41, H 4.87, N 15.73. Gef. C 67.47, H 5.12, N 15.73.

Ist leicht löslich, gibt in Alkohol mit konz. Salzsäure ein farbloses Salz, welches die gelbe Verbindung mit Soda zurückbildet.

157. Gustav Heller und Hellmuth Herrmann: Zur Kenntnis des Agnoto-benzaldehyds.

[Aus d. Laborat. für Angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 25. Februar 1927.)

Es wurde schon früher¹⁾ darauf hingewiesen, daß der von E. Bamberger²⁾ durch vorsichtige Reduktion von *o*-Nitro-benzaldehyd dargestellte „Agnoto-benzaldehyd“ eine Molekularverbindung von gleichen Molen *o*-Nitro-benzaldehyd und *o*-Hydroxylamino-benzaldehyd sein muß, da die Substanz zwar mit Alkali Umformungen unter Zusammenhalt der Komponenten erleidet, aber schon durch Erhitzen mit Wasser oder von verd. Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur in die Komponenten gespalten wird. Wir können jetzt weitere Beweise für die erwähnte Auffassung als Additionsprodukt beibringen.

Wird Agnoto-benzaldehyd in Alkohol mit *p*-Toluidin stehen gelassen, so krystallisiert nach kurzer Zeit *o*-Nitrobenzyliden-*p*-toluidin aus. Ferner läßt sich unter den für die Überführung von *o*-Nitro-benzaldehyd in Indazolderivate³⁾ gültigen Bedingungen der Agnoto-benzaldehyd sowohl mit Anilin, als auch mit *p*-Toluidin in die entsprechenden Substanzen überführen. In allen Fällen ließ sich aus dem Filtrat die zweite Komponente, der *o*-Hydroxylamino-benzaldehyd, in Form von Anthranil⁴⁾ isolieren.

¹⁾ B. 41, 373 [1908]. ²⁾ B. 39, 4252 [1906]. ³⁾ B. 58, 834 [1925].

⁴⁾ v. Auwers, A. 437, 78 [1924], kommt auf Grund seiner spektrochemischen Versuche zu der Ansicht, daß Anthranil, Anthroxansäure-äthylester, *C*-Me-

Beschreibung der Versuche.

(Ausgeführt von H. Herrmann.)

0.9 g Agnoto-benzaldehyd wurden mit wenig Alkohol und 0.66 g *p*-Toluidin versetzt. Nach 1–2 Stdn. krystallisierte eine hellgelbe Verbindung in einer Menge von 0.39 g aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther zeigte die Substanz den Schmp. 74° und erwies sich durch Misch-Schmelzpunkt als identisch mit *o*-Nitrobenzyliden-*p*-toluidin. Die Mutterlauge wurde mit Wasserdampf destilliert und nach Zusatz von verd. Schwefelsäure zum Destillat nochmals. Das mit Äther isolierte Öl gab mit alkohol. Sublimat die Anthranil-Verbindung vom Schmp. 178°. Bei mehreren Versuchen wurden an Benzylidenkörper im Durchschnitt 70.5% d. Th., an Anthranil 29.8% erhalten.

Überführung des Agnoto-benzaldehyds in Indazol-Derivate.

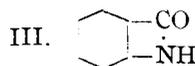
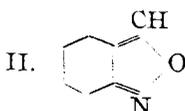
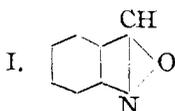
1.44 g Substanz wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und unter Eiskühlung 0.7 g Cyankalium in 1.5 g Wasser, ferner 1.3 g salzsaures Anilin und etwas Natriumacetat zugegeben. Nach 4 Tagen wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierte das bei 190° schmelzende 2-Phenyl-3-cyan-indazol-*N*¹-oxyd, welches früher beschrieben wurde³⁾. Aus der ersten Mutterlauge konnte wieder Anthranil abdestilliert und identifiziert werden.

Der gleiche Versuch unter Anwendung von salzsaurem *p*-Toluidin ergab 0.85 g Substanz, welche nach der Krystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt des 2-*p*-Tolyl-3-cyan-indazol-*N*¹-oxyds zeigte (Misch-Schmelzpunkt).

0.1492 g Sbst.: 22.4 ccm N (17.5°, 748 mm).

C₁₆H₁₁ON₃. Ber. N 16.9. Gef. N 17.36.

thyl-anthranil, *C'*-Phenyl-anthranil (von mir als Anthroxan-Derivate bezeichnet) nicht das Symbol I (Anthroxan-Form), sondern II besitzen, beziehungsweise sich davon ableiten. Ich möchte darauf hinweisen, daß für das Anthranil selbst nachgewiesen ist, daß es ein Gleichgewicht zweier Formen darstellt, deren eine obiges Anthroxan-Symbol ist, während die zweite erwiesenermaßen die Lactam-Form III darstellt.



Durch Säuren wird das Gleichgewicht sofort verschoben, wie sich sowohl aus dem verschiedenen Verhalten einer Lösung der Base in 23-proz. und rauchender Salzsäure gegen Nitrit, als auch aus der Unterschiedlichkeit der Kurven in verschiedenen konzentrierten Säuren bei der optischen Untersuchung ergibt. Vergl. G. Heller: „Über die Konstitution des Anthranils“ (Stuttgart 1916, Enke), S. 29 ff.