

SAMMLUNG
physischer und chemisch-technischer
Vorträge.

Begründet von **F. B. AHRENS.**

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Dr. H. Bauer-Stuttgart,
Prof. Dr. E. Baur-Zürich, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. A. Beythien-Dresden, Prof.
Dr. N. Bjerrum-Kopenhagen, Prof. Dr. K. Brand-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof. Dr.
v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Prof. Dr. G. Ciamician-Bologna, Dr.
Cohn-Berlin, Prof. Dr. E. Comanducci-Neapel, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof.
Donath-Brünn, Prof. Dr. K. Drucker-Leipzig, Prof. Dr. F. Ehrlich-Breslau, Prof. Dr.
Ephraim-Bern, Prof. Dr. Tad. Estreicher-Freiburg (Schweiz), Prof. Dr. L. Gattermann-
Leipzig i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. H. Grossmann-Berlin, Dr. E. Häg-
gand-Bergvik, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. A.
Hesse-Berlin, Prof. Dr. Edv. Hjelt-Helsingfors, Dr. K. Jellinek-Danzig, Prof. Freiherr
v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Prof. Dr. J. Koppel-Berlin, Prof.
Dr. R. Kremann-Graz, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, H. Lundén-Stockholm, Prof. Dr. W.
Marckwald-Berlin, Prof. Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. W. Mecklenburg-Berlin, Prof.
Dr. Julius Meyer-Breslau, Direktor Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. W. Nernst-Berlin, Prof.
Dr. M. Nierenstein-Bristol, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. G. Pellini-Palermo, Prof. Dr.
Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. F. Röhmman-Breslau, Prof. Dr. G. Rohde-München,
Dr. W. Roth-Cöthen, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof.
Dr. G. Schultz-München, Prof. Dr. A. Skrabal-Graz, Prof. Dr. Spiegel-Berlin, Geh. Reg.-Rat
Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. A. Thiel-Marburg, Prof. Dr.
Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr.
Walden-Riga, Prof. Dr. E. Wedekind-Straßburg, Prof. Dr. F. Weigert-Leipzig, Prof. Dr.
H. Wieland-München, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von Prof. Dr. W. HERZ, Breslau.

*XXIII. Band. * 9./10. Heft.*

Ueber die Konstitution des Anthranils.

Von

Dr. Gustav Heller,

o. Professor an der Universität Leipzig.

Mit 3 Abbildungen.



STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1916.

A. g. XIII.

IV/57.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

Die nächsten Hefte dieser Sammlung enthalten:

Prof. Dr. H. Simonis-Charlottenburg: Ueber die Chromone.

Dr. V. Karl Löffl-Plattling: Die chemische Industrie Frankreichs.

Bisher erschienen:

Band I—III je 12 Hefte à M. 1.—

Von Band IV—XVII je 12 Hefte im Abonnement 12 M., einzeln 1 M. 20 Pf.

Erster Band. 1896. 1: Die Metallkarbide und ihre Verwendung von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. — 2: Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten von Dr. V. Steger. Mit 15 Abbildungen. — 3: Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie von Dr. F. Oettel. Mit 10 Abbildungen. — 4: Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente von Dr. M. Mugdan. Mit 10 Abbildungen. — 5: Die Terpene von Prof. Dr. M. Scholtz. — 6: Die Einführung einheitlicher Analysenmethoden von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. — 7/8: Die Abwässer der Fabriken von Dr. H. Benedict. Mit 14 Abbildungen. — 9/10: Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. — 11/12: Kohlenstoffformen im Eisen von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen.

Zweiter Band. 1897. 1: Die Benzoltheorie. Von Prof. Dr. W. Marckwald. — 2: Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 3/5: Die Chemie des Weines. Von Dr. L. Grünhut. — 6/7: Ueber Tautomerie. Von Prof. Dr. W. Wislicenus. — 8/9: Die Goldindustrie der Südafrikanischen Republik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. — 10/11: Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 31 Abbildungen. — 12: Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 10 Abbildungen.

Dritter Band. 1898. 1/3: Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe von Dr. Fr. Goose. — 4: Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen von Prof. Ed. Donath und Dr. K. Pollak. Mit 2 Abbildungen. — 5: Justus v. Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestag (18. April 1898) von Dr. Walter Roth. — 6: Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Von Hütteninspektor Ed. Jensch. — 7/8: Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Von Prof. Dr. W. Herz. — 9/10: Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. Von Dr. J. Ephraim. — 11/12: Ueber langsame Verbrennung. Von Prof. Dr. G. Bodländer.

Vierter Band. 1899. 1/3: Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Von Prof. Dr. M. Dennstedt. Mit 14 Abbildungen. — 4: Ueber die Pyrazolgruppe. Von Prof. Dr. J. Schmidt. — 5: Ueber Aluminium und seine Verwendung. Von E. Milde. — 6: Das Acetylen in der Technik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 25 Abbildungen. — 7/8: Ueber den Raum der Atome. Von Prof. Dr. J. Traube. — 9: Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 10: Ueber die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. Von Prof. Dr. W. Herz. — 11/12: Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen. Von Prof. Dr. J. Schmidt.

Fünfter Band. 1900. 1: Ueber die Theorie der Lösungen. Von Prof. Dr. J. H. van 't Hoff. — 2: Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. — 3/5: Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Von Dr. O. Kröhnke. Mit 33 Abbildungen. — 6: Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 23 Abbildungen. — 7/10: Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Versendung desselben. Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxydes in Gewerbe und Industrie. Von Prof. Dr. August Harpf. Mit 21 Abbildungen. — 11/12: Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik. Von Dr. Theodor Koller.

Sechster Band. 1901. 1: Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900. Von Dr. Gustav Keppeler. — 2/4: Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung. Von Prof. Ed. Donath und Dr. B. M. Margosch. — 5/6: Ueber anorganische Kolloide. — 7: Chromylechlorid und die Etardsche Chemie des Thoriums. Von Dr. J. Kopp. — 8: Ueber die Reaktion von... — 9: Ueber die... — 10: Ueber die... — 11: Ueber die... — 12: Ueber die...

pel. — 12: Ue

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300668

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags.)

III-19549



III-207127

Ueber die Konstitution des Anthranils.

Von

Dr. Gustav Heller,

a. o. Professor an der Universität Leipzig.

Mit 3 Textabbildungen.

Vorwort.

Die Frage nach der Konstitution des Anthranils beschäftigt die Chemiker seit 33 Jahren; eingehender ist der Gegenstand von 1901 ab verfolgt worden, und die Substanz ist durch die genaue experimentelle Behandlung nach allen Richtungen hin so gründlich durchforscht worden, wie nur wenige andere Verbindungen.

Da das Material infolgedessen außerordentlich umfangreich geworden ist, so daß ein völliges Einarbeiten in die Materie sich sehr zeitraubend gestaltet, habe ich es für angezeigt gehalten, die nun wohl beendete Streitfrage zum Gegenstande einer Einzelabhandlung zu machen, welche aber nicht den Anspruch erhebt, die ganze Frage in jeder Beziehung erschöpfend zu behandeln. Das Thema gewinnt dadurch an Reiz, weil sich der Wechsel der Anschauungen auf organischem Gebiete bezüglich der Substanzen mit beweglichem Wasserstoffatom auch hier geltend macht.

Der besseren Uebersicht und der leichteren Lektüre halber schien es geboten, die Ordnung des Stoffes derart vorzunehmen, daß zunächst die historische Entwicklung der einzelnen Arbeiten und Anschauungen bezüglich der Konstitution der Base geschildert wurde, woran sich eine Beschreibung der Bildungsweisen des Anthranils, seiner Reaktionen und homologen Verbindungen, der nahe verwandten Anthroxanderivate, sowie schließlich der Azylanthranile anreihet.

Im Anschluß an diese Darlegungen dürfte auch das ergänzende Studium der Originalarbeiten mehr Interesse gewinnen, in denen es, wie meist in solchen Fällen, an Meinungsverschiedenheiten, korrigierenden Angaben und sich widersprechenden Anschauungen nicht fehlt. Im

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. XXIII.

22

Akc. Nr.

~~2906~~ 51

BPK-B-166/2013

Interesse der Wissenschaft kann es aber nur vorteilhaft sein, wenn ein derartiges Thema, dessen Wichtigkeit schon in der einfachen Zusammensetzung des Anthranils begründet ist, von mehreren Seiten erörtert und experimentell bearbeitet wird.

Wünschenswert wäre natürlich bei der Behandlung derartiger Fragen ein leidenschaftsloser, rein sachlicher Fluß der Erörterungen. Möge es dem Leser gelingen, auch hierin Licht und Schatten an Hand des Führers zu unterscheiden, der, wenn er auch selbst beteiligt ist an der experimentellen und theoretischen Forschung, doch glaubt, bei dieser zusammenfassenden Darstellung rein sachlich vorgegangen zu sein.

Leipzig, Ende Juni 1916.

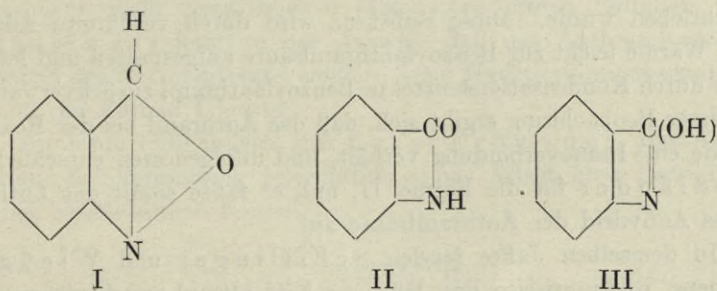
Der Verfasser.

I. Teil.

Entwicklung der experimentellen Arbeiten und Anschauungen über die Konstitution des Anthranils.

Im Jahre 1882 gelang es Friedländer und Henriques¹⁾ bei der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds als Zwischenstufe des eigentlichen Reduktionsprodukts, des o-Aminobenzaldehyds, eine Verbindung zu isolieren, die sich vom Nitroaldehyd durch den Mindergehalt von zwei Sauerstoffatomen unterscheidet. Diese Substanz, Anthranil genannt, ist ein farbloses Oel, welches auch in der Kältemischung nicht erstarrt, schwach basisch ist, sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt, nach Benzaldehyd und zugleich nach Pflanzenbasen riecht und als charakteristisches Derivat eine Molekularverbindung mit Quecksilberchlorid im Verhältnis 1:1 bildet.

Für die Konstitution des Anthranils kommen von vornherein folgende Symbole in Betracht,



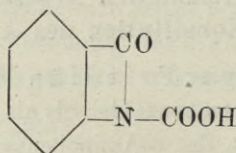
von denen jedoch das dritte ausscheidet, da dieses Alkalilöslichkeit der Base bedingen sollte, welche aber nicht vorhanden ist.

Um eine Auswahl zwischen den beiden anderen Formeln treffen zu können, war zunächst nicht viel experimentelles Material vorhanden; indes ließ der Umstand, daß die Substanz durch Erhitzen mit Alkalilauge zur Anthranilsäure aufgespalten wurde, Friedländer vermuten, daß dieselbe nach Formel II zusammengesetzt sei. Mit dieser

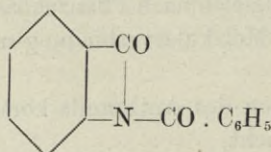
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2105.

Auffassung war auch die bald darauf¹⁾ gefundene leichte Ueberführbarkeit in *o*-Aminobenzaldehyd durch Reduktion sehr wohl vereinbar.

Im folgenden Jahre nahm Friedländer in Gemeinschaft mit Wleügel²⁾ die Untersuchung des Anthranils wieder auf, und sie beobachteten, daß dasselbe durch die Einwirkung von Chlorkohlensäure-ester in Anthranilkarbonsäure übergeführt werden kann. Diese Verbindung, welcher die Forscher die Formel



zuerteilen, ist indessen nichts anderes als Isatonsäure, welche zuerst von Kolbe durch Oxydation des Isatins erhalten wurde. Sie zeigte ferner, daß Anthranil mit Benzoylchlorid reagiert, wobei sich Benzoylanthranil bildet, dem die Formel



zugeschrieben wurde. Diese Substanz wird durch verdünnte Alkalien in der Wärme leicht zur Benzoylanthranilsäure aufgespalten und letztere wieder durch Kondensationsmittel in Benzoylanthranil zurückverwandelt. Aus dieser Beobachtung ergibt sich, daß das Anthranil bei der Reaktion sich wie eine Iminoverbindung verhält, und infolgedessen entschied sich Friedländer für die Formel II, und er faßte somit das Anthranil als das Anhydrid der Anthranilsäure auf.

In demselben Jahre fanden Schillinger und Wleügel³⁾ eine neue Bildungsweise der Base. *o*-Nitrophenyl-oxyakrylsäure geht durch Kochen mit Wasser in Anthranil über, wobei sich nebenher Anthroxanaldehyd bildet. Diese Reaktion erscheint bei ihrer Kompliziertheit nicht geeignet, Licht auf die Konstitution des Anthranils zu werfen.

Die Untersuchungen über die Verbindung ruhten jetzt längere Zeit, bis im Jahre 1894 Eug. Bamberger⁴⁾ beobachtete, daß Phenyl-

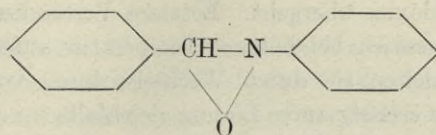
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2572.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2227.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2222.

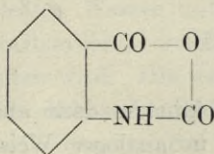
⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 1556.

hydroxylamin mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt ein Kondensationsprodukt bildet, welches leicht entsteht, aber auch wieder leicht gespalten wird, und zwar durch alkoholisch wäßrige Schwefelsäure schon in der Kälte unter Rückbildung der Komponenten. Der Substanz wird folgende Formel zuerteilt:



Diese Tatsache bestimmte Friedländer in Gemeinschaft mit Schreiber¹⁾ 1895, seine Untersuchung über das Anthranil wieder aufzunehmen, und er kommt jetzt zu der Ansicht, daß die Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds in der Weise verlaufe, daß sich die Nitrogruppe zunächst zur Hydroxylaminverbindung reduziere und dann Wasser abgespalten werde. Hier liege nun derselbe Fall vor wie bei der vorhin erwähnten Bambergerschen Verbindung; Hydroxylamin- und Aldehydgruppe kondensieren sich miteinander, und das Anthranil müsse demnach auch in derselben Weise konstituiert sein, also die Formel I besitzen. Für diesen Umstand spricht auch scheinbar die Tatsache, daß sich der Uebergang von Anthranilsäure zum Anthranil durch das Experiment nicht verwirklichen läßt. Aus diesen Gründen kommt Friedländer jetzt zu der Ansicht, daß das Anthranil nicht das Anhydrid der Anthranilsäure, sondern des o-Hydroxylaminobenzaldehyds sei und die Formel I besitze.

Im Jahre 1899 äußerte sich Ernst Erdmann²⁾ über die Konstitution der Verbindung gelegentlich seiner Arbeit über Isatosäure, in welcher er die wahre Formel



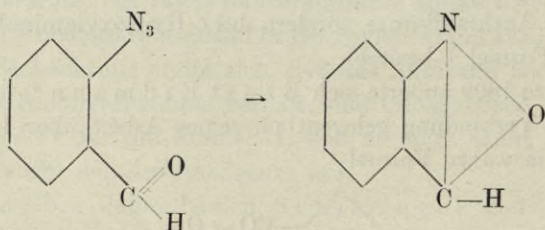
der Substanz beweist, welche, wie oben erwähnt, auch aus Anthranil erhalten werden kann. Er wägt die Gründe für und gegen die beiden Symbole ab und kommt zu der Ansicht, daß die Karbonimidformel II immer noch am besten den vorliegenden Tatsachen entspreche.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1383.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2162.

Das Interesse der Chemiker für die eigenartige Verbindung war jetzt erwacht. Im Jahre 1901 nahmen B u h l m a n n und E i n h o r n ¹⁾ das Studium des Anthranils auf. Sie erhielten durch Einwirkung von Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur ein Additionsprodukt beider Substanzen in molekularen Verhältnissen, welches durch Reduktion leicht in o-Aminobenzaloxim übergeht. Letztere Verbindung entsteht auch, wenn man die Agentien bei höherer Temperatur aufeinander reagieren läßt. Ferner erhielten sie durch Wechselwirkung von Anthranil und Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung gleichfalls ein Additionsprodukt, welches beim Erhitzen mit Eisessig oder bei der Destillation in o-Aminobenzaldehyd-phenylhydrazon übergeht; auch Hydrazin lagert sich an Anthranil bei kurzem Erhitzen in alkoholischer Lösung an. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfallen die Substanzen wieder in die Komponenten. Eine bestimmte Formulierung dieser Verbindungen konnten sie nicht vornehmen, denn je nachdem man dem Anthranil das eine oder andere Symbol zuerteilt, lassen sich verschiedene Formeln für die Substanzen konstruieren.

Gleichzeitig begann auch E. B a m b e r g e r ²⁾ in Gemeinschaft mit E d. D e m u t h seine eingehenden Untersuchungen des Anthranils. Er wurde dazu durch eine neue Synthese veranlaßt. Erhitzte er Triazidobenzaldehyd mit Wasser oder destillierte denselben, so entstand Anthranil. Diese Reaktion formulierte er in folgender Weise:

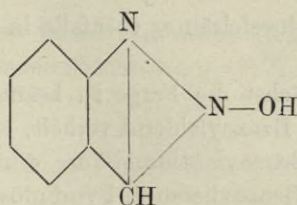


In einer späteren Arbeit³⁾ führt er dann aus, daß auch das Oxim des o-Azido-benzaldehyds sich in analoger Weise umwandeln läßt, wobei eine Verbindung entsteht, welche er als N-Oxyindazol bezeichnet und als eigentliches Oxim des Anthranils, unter der Voraussetzung, daß letzterem das Symbol I zukommt, ansieht.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3788.

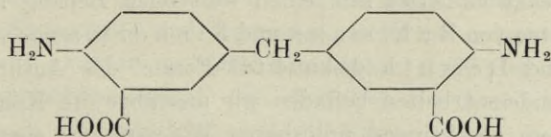
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3874.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4016.



Zur selben Zeit mit *Einhorn* hatte *Bamberger*¹⁾ auch die Oximierung des Anthranils studiert und dabei, unter gleichzeitiger Präzisierung der Versuchsbedingungen dasselbe Additionsprodukt, neben anderen Substanzen erhalten, wie jener. Aber er war in der Interpretation der Verbindung erfolgreicher, denn als er *o*-Nitrobenzaldoxim unter den Bedingungen reduzierte, welche zur Hydroxylaminverbindung führen, erhielt er eine Substanz, welche sich mit dem Additionsprodukt von Anthranil und Hydroxylamin identisch erwies. Durch diese Beobachtung war nun auf das bestimmteste erwiesen, daß das Anthranil das Anhydrid des Hydroxylaminobenzaldehyds ist, und *Bamberger* zögerte nicht, die Formulierung I für die Base anzunehmen.

So lagen die Verhältnisse, als *G. Heller* und *Fiebelmann*²⁾ die Beobachtung machten, daß die aus Anthranilsäure und Formaldehyd darstellbare Diaminodiphenylmethandikarbonsäure



bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridinlösung eine Verbindung bildet, welche als Analogon des Benzoylanthranils angesehen werden mußte. Die Substanz kristallisiert leicht und addiert beim Erhitzen mit Natronlauge zwei Moleküle Wasser unter Bildung von Dibenzoyldiaminodiphenylmethandikarbonsäure, welche auch durch Benzoylieren in alkalischer Lösung erhalten wird. Die wasserärmere Verbindung, das Dibenzoyldi-anthranilmethan, läßt sich umgekehrt aus dieser Säure durch Kondensationsmittel, speziell konzentrierte Schwefelsäure, erhalten. Es fand sich dann, daß Benzoylanthranilsäure, welche schon von *A. Angeli* und *Angelico*³⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Benzoylanthranil übergeführt worden war, unter den obigen Bedingungen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4027.

²⁾ Ann. d. Chem. **324**, 133.

³⁾ Gazz. chim. ital. **30**, II, 268.

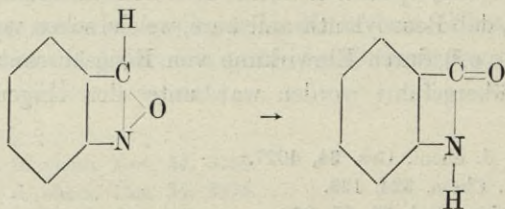
durch konzentrierte Schwefelsäure ebenfalls in das Anhydrid verwandelt wird.

Es war nun zunächst die Frage zu beantworten, wie Anthranilsäure selbst sich gegen Benzoylchlorid verhält, wobei nach den früheren Angaben immer nur Benzoylanthranilsäure erhalten worden war. In der Tat entsteht beim Benzoylieren in Pyridinlösung in der Kälte direkt Benzoylanthranil neben Benzoylanthranilsäure und nur bei unvorsichtiger Aufarbeitung der Reaktionsmasse wird nur Benzoylanthranilsäure erhalten.

Die Leichtigkeit, mit welcher Anthranilsäure sowie Diaminodiphenylmethandikarbonsäure unter obigen Bedingungen in Benzoylanthranil bzw. Dibenzoyl-dianthranilmethan übergeführt werden, ist bemerkenswert. Anthranilsäure und Benzoylanthranilsäure werden von Pyridin allein weder in der Kälte, noch auch bei 100° zu Anthranil bzw. Benzoylanthranil kondensiert. Benzoylierung und Ringschließung verlaufen demnach gleichzeitig; offenbar führt der Eintritt des Benzoyls in die Anthranilsäure zu einer Annäherung des Carboxyls an die Imino-Gruppe, wodurch die Ringschließung begünstigt wird. (Die Existenz der sogenannten Reaktionsschwingung wurde auch in anderen Fällen dargelegt und begründet¹⁾.)

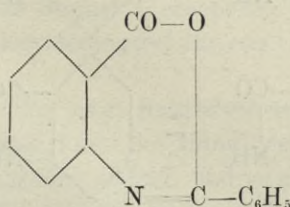
Die Reaktion liefert nun einen wertvollen Beitrag bezüglich der in den Arbeiten von *Buhlmann* und *Einhorn*, sowie von *E. Bamberger* und *Demuth* diskutierten Formel des Anthranils. Nach den vorliegenden Arbeiten befinden wir uns über die Konstitution der Base in einem anscheinend unlösbaren Widerspruch; einerseits ist die Beziehung zur Anthranilsäure durch den vorhergehenden Versuch in bestimmtester Weise nachgewiesen, woraus sich die Formel II ergibt, andererseits ist die Verbindung das Anhydrid des *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds und soll als solches das Symbol I haben.

Von diesem läßt sich das Benzoylanthranil nicht ableiten. Da aber seine Bildung nach der bisherigen Darstellung aus Anthranil bei erhöhter Temperatur stattfindet, so kann man mit Hilfe einer Umlagerung, wobei der Wasserstoff an den Stickstoff



¹⁾ Ann. d. Chem. 332, 286.

wandert und dann mit Benzoylchlorid in Reaktion tritt, den Vorgang zur Not erklären. Ferner hat A. A n g e l i ¹⁾ für das Benzoylanthranil die Formel

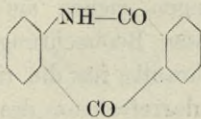


aufgestellt, welche ihm wahrscheinlicher zu sein scheint. Indessen wird durch die Ueberführbarkeit der Anthranilsäure in Benzoylanthranil die Gültigkeit dieses Symbols ganz unwahrscheinlich und ist auch durch nichts begründet²⁾. Es erscheint hier vielmehr das Anthranil in seiner Eigenschaft als Anhydrid der Anthranilsäure. Wie die Base durch verdünnte Alkalien beim Erhitzen in die Säure verwandelt wird, so läßt sich diese auch durch Benzoylieren in das Benzoylderivat des Anthranils zurückverwandeln.

Diese Tatsachen bestimmten G. H e l l e r zu folgender Anschauung³⁾. Die Base besitzt eine Zwitternatur. Sie hat auch Aldehydcharakter und wird durch Eisenvitriol und Ammoniak leicht zu o-Aminobenzaldehyd reduziert, und zwar ist es nach den vorhin erwähnten Arbeiten der o-Hydroxylaminobenzaldehyd, von dem sich die Verbindung ableitet. Fragt man sich nun, ob denn nicht ein Symbol diesen beiden Charakteren gerecht wird, so ergibt sich, daß es das Symbol I nicht tut, denn mit Hilfe desselben läßt sich der Uebergang in Anthranilsäure nicht leicht erklären. Dagegen ist die Karbonimidformel mit beiden Beziehungen sehr wohl vereinbar, wie sich aus dem folgenden Schema ergibt:

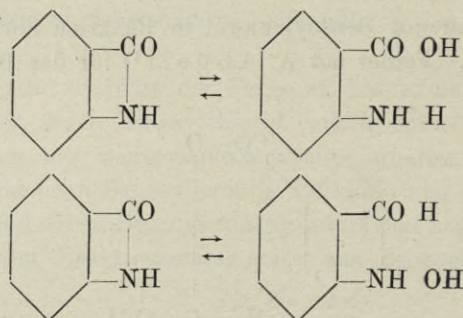
¹⁾ Gazz. chim. ital. **30**, II, 270.

²⁾ Auch die Formel



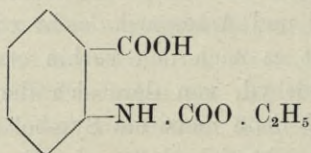
kommt nicht in Betracht, da sich die Substanz selbst bei 170° im Rohr durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat nicht azetylieren läßt.

³⁾ Ann. d. Chem. **324**, 137 Anm.



Je nachdem, wie sich Wasser addiert oder abspaltet, beobachten wir die wechselseitige Umwandlung von Anthranil in Anthranilsäure oder von Anthranil in *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd. Alle vier Uebergänge sind jetzt bekannt; der rückläufige der ersten Formel in der Benzoylierung, die beiden letzten bei dem Oxim.

Gleichzeitig mit G. Heller publizierten R. Anschütz und O. Schmidt¹⁾ Beobachtungen über Anthranilsäure und Anthranil. Sie stellten fest, daß die Base durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130—150° in Azetantranil übergeführt wird, welches zuerst von Bredt und Hof²⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den sauren Karboxy-anthranilsäureäthylester



in der Siedehitze erhalten worden ist. Auch den Uebergang der Anthranilsäure in Benzoylantranil beobachteten sie; indessen ist aus den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen (Einwirkung der Agentien auf dem Wasserbade und darauffolgende Destillation unter vermindertem Druck) nicht ersichtlich, ob die Bildung des Benzoylantranils nicht sekundärer Art ist, zumal da sie fanden, daß die Azetantranilsäure bei der Destillation in Azetantranil übergeht.

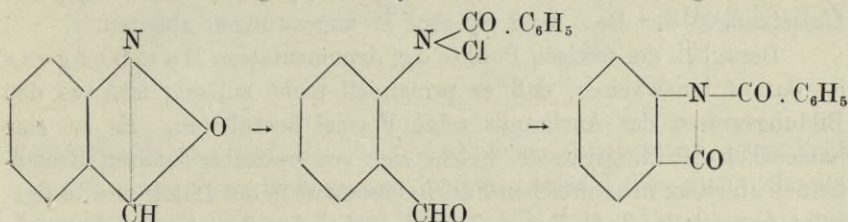
Theoretische Folgerungen ziehen sie in der Ausdehnung, wie G. Heller, nicht aus diesen Beobachtungen; sie halten indessen die Laktamformel des Azetantranils für die richtige und kommen durch die Bestimmung der Molekularrefraktion des Anthranils zu der Ansicht, daß dasselbe die Formel II habe.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3470.

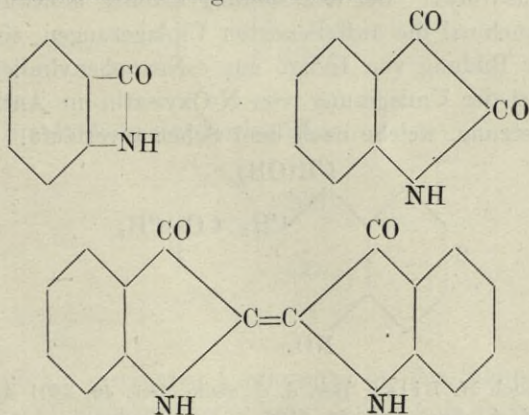
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 29.

Anfangs des Jahres 1903 bringt dann E. Bamberger¹⁾ neues Material zur Stütze des Symbols I, und er verbindet damit zugleich eine eingehende Kritik der Gründe für und wider das Symbol. Unter Besprechung der gegen die Formel I erhobenen Einwände sei zunächst seine ad III angeführte Erwiderung auf das von G. Heller begebrauchte Material angeführt.

Bamberger weist eine Konstitutionsanalogie zwischen Anthranil und Benzoylanthranil von der Hand, weil es zur Azylierung des Anthranils höherer Temperatur bedarf, und er glaubt aus der Tatsache, daß Anthranilsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur von Benzoylchlorid in Benzoylanthranil übergeführt werden kann, engere Beziehungen der letzteren Verbindung zur Anthranilsäure als zum Anthranil annehmen zu sollen. Die Bildung des Benzoylanthranils erklärt er folgendermaßen:



G. Heller²⁾ hat dann auf die Aehnlichkeit des Anthranils mit dem Isatin hingewiesen und infolgedessen geprüft, wie dieses sich gegen Benzoylchlorid verhält. Der Versuch ergab, daß dasselbe ebenso schwer reagiert, wie Anthranil, indem es in N-Benzoylisatin übergeht. Ferner wurde das Verhalten des Indigos gegen Benzoylchlorid in Betracht gezogen. Eine Zusammenstellung der Formeln



ergibt die Aehnlichkeit der drei Verbindungen.

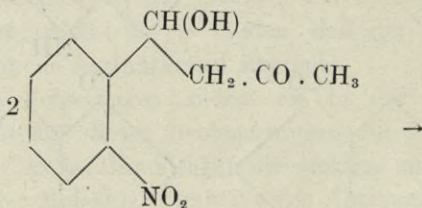
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 819.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2762.

Auch hier erfolgt der Eintritt der Azygruppe äußerst schwer, wobei zugleich eine Reduktion stattfindet, in welcher der primär gebildete Dibenzoylindigo in Dibenzoylindigweiß übergeht, welches dann noch zwei Benzoylgruppen aufnimmt.

Es ergibt sich somit, daß die schwere Reaktionsfähigkeit des Anthranils gegen Benzoylchlorid nicht auffallend ist, da sie sich bei ähnlich konstituierten Verbindungen wiederfindet¹⁾. (Liebermann²⁾ hat gezeigt, daß Isatin auch in Pyridinlösung unter 0° von einem großen Ueberschuß an Benzoylchlorid azyliert wird. Dieser Versuch wurde auf Anthranil übertragen³⁾, dabei aber nur 10 % der angewandten Base an Benzoylanthranil erhalten. In der Hauptsache entsteht ein komplexes amorphes Produkt mit 2,45 % Chlorgehalt, welches zum Benzoylanthranil in keiner einfachen Beziehung steht.) Ferner lassen sich alle Umsetzungen der Base vom Symbol II ungezwungen ableiten.

Bezüglich der übrigen Punkte der Argumentation Bambergers ist darauf hinzuweisen, daß es prinzipiell nicht zulässig ist, aus den Bildungsweisen des Anthranils seine Formel herzuleiten. Es ist eine namentlich für Ringsysteme, welche sich von o-disubstituierten Benzolkernen ableiten, in zahlreichen Fällen, besonders in der Indol- und Indigoreihe festgestellte Tatsache, daß die Konstitution derartiger Substanzen weniger nach ihrer Entstehung als nach ihrem chemischen Verhalten beurteilt werden muß; denn die Formel einer Verbindung ist nicht die mit ihren verschiedenen Bildungsweisen in engem Zusammenhange stehende graphische Darstellung dieser Herleitungen, sondern die Formulierung eines neuen Moleküls, welche die Eigenschaften desselben am besten ausdrückt. Bei der Bildung stabiler Moleküle pflegen bekanntlich manchmal die auffallendsten Umlagerungen einzutreten, so z. B. bei der Bildung von Indigo aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon oder bei der Umlagerung von N-Oxyisatin in Anthroxansäure⁴⁾. Erstere Umsetzung, welche nach dem Schema verläuft:

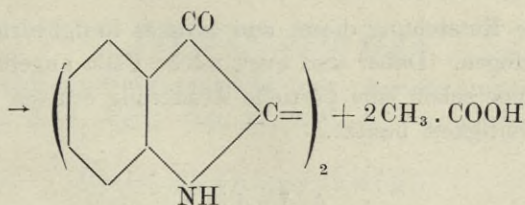


1) Vgl. auch H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4801 Anm.

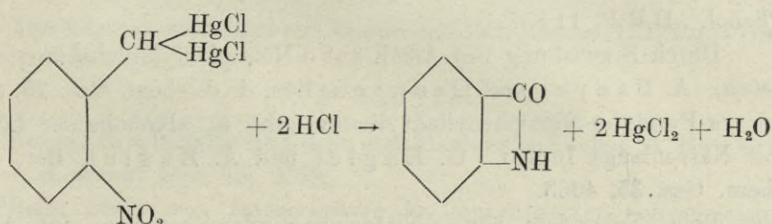
2) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2502.

3) Journ. f. prakt. Chem. **77**, 153, 167.

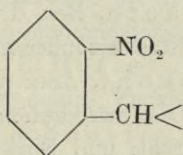
4) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2345.



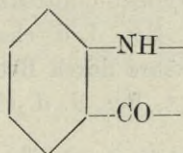
hat eine bemerkenswerte Aehnlichkeit mit der von Reissert¹⁾ angegebenen Bildungsweise des Anthranils aus o-Nitrobenzaldehydmercurchlorid, welche in folgender Weise zu interpretieren ist:



Beide Reaktionen verlaufen bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch unter etwas anderen Bedingungen, und in beiden Fällen findet dieselbe Wanderung von Sauerstoff und Wasserstoff statt. Da diese Art der Umlagerung sehr wichtig ist und für den vorliegenden Fall sich als gültig und ausschlaggebend erwiesen hat, so möge noch näher darauf eingegangen werden. Es ist durch eine Reihe von Beispielen bekannt, daß die Substanzen mit der Gruppierung



die Tendenz zur Bildung des Formelbildes



zeigen.

Zu der vorhin erwähnten Umformung bei der Bildung des Indigos aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon lassen sich noch folgende Bei-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4214.

spiele für die Entstehung dieses und anderer fünfgliedriger Ringe, wie Isatin, hinzufügen. Dabei sind auch solche Fälle angeführt, bei denen die Nitrogruppe schon eine partielle Aenderung erlitten hat, die Regel aber noch Gültigkeit besitzt.

A. Indigo.

Bildung durch Kochen von o-Nitrophenylpropionsäure mit Soda und Glykose. A. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2260.

Beim Erhitzen von o-Nitrophenyloxyakrylsäure für sich oder mit Phenol. D.R.P. 11 857.

Durch Einwirkung von Alkali auf o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon. A. Baeyer und Drewsen, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2860.

α -Pyridyl-o-Nitrophenyllaktylketon gibt in alkoholischer Lösung mit Natronlauge Indigo. G. Engler und A. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 4063.

Beim Behandeln von o-Nitrozinnamoylameisensäure mit Alkali. A. Baeyer und Drewsen, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2868.

Durch Einwirkung von Alkali auf cis-o-Nitrozinnamoylameisensäurephenylhydrazid. G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1925.

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Methyl-o-nitrozinnamylketon mit alkoholischem Alkali und nach einiger Zeit mit Salzsäure. A. Baeyer und Drewsen, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2859.

Beim Erhitzen des Anhydrids der o-Nitrophenylmilchsäure mit Wasser oder Eisessig. Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2212.

Aus bromiertem o-Nitroazetophenon durch Einwirkung von Schwefelammonium. Gevekoht, Ann. d. Chem. **221**, 330.

Beim Behandeln von Di-o-nitrodiphenyldiazetylen mit Schwefelsäure, wobei Diisatogen entsteht, und Einwirkung von Schwefelammonium. A. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 52.

Beim Stehen von Benzyliden-o-nitroazetophenon im Sonnenlicht. C. Engler und Dorant, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2499.

Aus N-Oxyindolkarbonsäure durch Behandlung mit Schwefelsäure und Ammoniak. Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1046.

B. m-Dichlorindigo.

Aus 3-Chlor-2-Nitrophenylmilchsäuremethylketon mit verdünntem Alkali. Baeyer und Wirth, Ann. d. Chem. **284**, 156, ebenso Dibromindigo.

C. Tetrachlorindigo.

Aus Dichlor-o-nitrobenzaldehyd mit Azeton und Natronlauge.
Gnehm, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 753.

D. Dimethoxyindigo.

Aus 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd mit Azeton und Natronlauge.
Riecke, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 2351.

E. Dimethylindigo.

Aus Nitrotolylaldehyd mit Azeton und Natronlauge. D.R.P.113 604.

F. Isatin.

Aus o-Nitrophenylpropionsäure und Alkali beim Kochen. A. Baeyer,
Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 2259.

Beim Lösen von Isatogensäure in konzentrierter Schwefelsäure
nach Zusatz von Wasser. A. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1742.

Beim Auflösen von Isatogensäureester in Soda. A. Baeyer,
Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 55.

Beim Erhitzen von o-Nitrophenylbrenztraubensäure mit Alkali.
Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1038.

Salzsaures o-Dihydroxylaminomandelsäurenitril geht unter der Ein-
wirkung von Wasser und Essigsäureanhydrid in N-Azetoxysisatin über.
G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2342.

Salzsaures Hydroxylaminomandelsäurenitril geht unter gleichen
Bedingungen in Isatin über. G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2342.

Analoges Verhalten der beiden Verbindungen gegen Propionsäure-
anhydrid. G. Heller und A. Sourlis, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 378.

Analoges Verhalten der beiden Verbindungen gegen Phenylhydrazin.
Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 375.

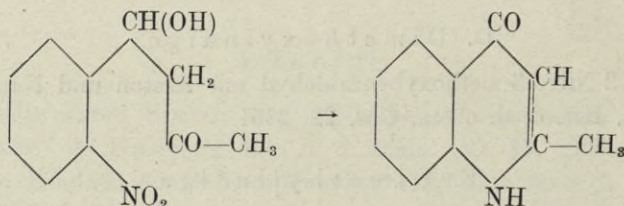
Ueberführung von N-Oxydioxindol und N-Azetoxydioxindol in
Isatin. G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 474, 478.

G. Indoxyl.

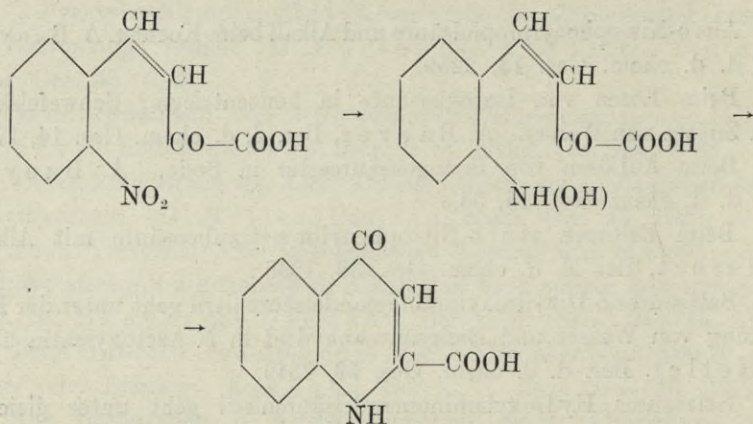
o-Nitrophenylazetylen gibt durch Erhitzen mit Ammoniumdisulfid
eine Verbindung, die mit Zinkstaub und Ammoniak in Indoxyl übergeht.
A. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 56.

Es hat sich ferner gezeigt, daß bei der Bildung von stickstoffhaltigen
Sechseringen, bei Chinolinderivaten, dieselbe Gesetzmäßigkeit unter Um-

ständen hervortritt; so haben G. Heller und Sourlis¹⁾ gefunden, daß bei vorsichtiger Reduktion von *o*-Nitrophenylmilchsäuremethylketon γ -Keto-hydrochinaldin sich bildet, welches die bevorzugte Gruppierung ebenfalls besitzt.



Ferner gibt *o*-Nitro-zinnamoylameisensäure bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak γ -Keto-hydrochinaldin- α -karbonsäure²⁾.



Da die Gesetzmäßigkeit somit für den Fünfer- und Sechsering Gültigkeit hat, so war es wahrscheinlich, daß auch bei dem Viererring, welcher also die erwähnte Gruppierung mit gegenseitiger Bindung der beiden orthoständigen Gruppen enthält, dieselbe Regel gilt. In der Tat zeigt sich, wie schon erwähnt ist (S. 339), bei der von Reissert gefundenen Bildung des Anthranils aus *o*-Nitrobenzaldimerkurichlorid, daß dieser Weg berücksichtigt werden muß.

Auch die Bildung von Dibromanthranilsäure aus *o*-Nitrotoluol und Brom und von Anthranilsäure aus *o*-Nitrotoluol und Alkali, sowie verwandte Reaktionen gehören hierher³⁾.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2693.

²⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 1923.

³⁾ Siehe Ber. d. d. chem. Ges. 49, 532 Anm. 3.

Es ergibt sich somit die interessante Tatsache, daß die Reaktion, welche vom o-Nitrobenzaldehyd zum Anthranil führt, nicht nur, wie Bamberger annimmt, in Analogie zu setzen ist zur Reduktion des o-Nitroazetophenons (siehe S. 347), sondern sich auch in anderer Weise und vollkommener Durchsichtigkeit auf diesem zweiten Wege herleitet, und es folgt daraus, daß nur die Reaktionen der Substanz herangezogen werden dürfen, um zu entscheiden, welche Verhältnisse nun eigentlich bei der Bildung der Verbindung vorliegen, ob die Substanz dem Methylanthroxan analog konstituiert ist oder ob bei ihrer Entstehung die andere Gesetzmäßigkeit Gültigkeit gehabt hat.

Was nun die Bamberger'schen Argumente¹⁾ im speziellen betrifft, so weist er im ersten Abschnitt darauf hin, daß das Additionsprodukt von Anthranil und Hydroxylamin von ihm mit Sicherheit als Hydroxylaminobenzaldoxim erkannt worden sei und daß somit die nach Buhlmann und Einhorn²⁾ dem anderen Anthranilsymbol entsprechende Formel zurückzuweisen sei. Es ist hierzu zu bemerken, daß die von diesen Forschern angestellte Ueberlegung nicht ganz ausreichend ist, denn in dem obigen Hellerschen Schema³⁾ erscheint der latente basische und Aldehydcharakter vollkommen, sogar noch besser als im Symbole I, und es ist die Bamberger'sche Oximformel auch als zu Symbol II gehörig zu betrachten.

Hier möge noch folgender Einwand besprochen werden. Man kann sagen, es sei bisher noch nicht beobachtet worden, daß bei Laktamen Hydroxyl an die Iminogruppe trete, vielmehr erfolge die Aufspaltung unter Bildung von Aminokarbonsäuren. Wenn wir von den Laktamen der Fettreihe, dem Pyrrolidon und Piperidon absehen, da die Einwirkung des Hydroxylamins und anderer in Betracht kommender Agentien hier nicht studiert ist, kommen von bizyklischen Verbindungen allenfalls das Karbostyryl, hauptsächlich aber Oxindol, Isatin und Dioxindol in Frage. Hier sind nun die Spannungsverhältnisse der Ringsysteme von maßgebender Bedeutung. Während das Laktim der o-Aminozimtsäure gegen alle spaltenden Agentien außerordentlich beständig ist, wird Oxindol von Barytwasser bei 140°, Isatin dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur von Alkali unter Bildung von Aminosäuren gespalten, während Dioxindol in der Mitte zwischen den zuletzt genannten Verbindungen steht. Dagegen sind die Substanzen gegen andere Agentien sehr resi-

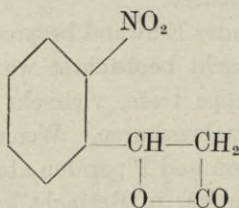
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 819.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3788.

³⁾ Seite 336.

stent. Ueber das Verhalten des Oxindols liegen nur einige Beobachtungen vor. Beim Isatin reagiert Phenylhydrazin und Hydroxylamin in normaler Weise, aber mit der entfernter liegenden β -Ketongruppe, und vom Dioxindol hat G. Heller¹⁾ gezeigt, daß die α -Ketongruppe ebenfalls nicht reagiert und Umsetzung erst eintritt, wenn der Luftsauerstoff Isatin regeneriert hat. Auch der Wasserstoff vermag das Isatin nur bis zur Bildung des Oxindols zu attackieren, während Anthranil dadurch leicht aufgespalten wird. Man muß demnach in der großen Spannung des viergliedrigen Ringes die Ursache der leichten Aufspaltung und der Additionsfähigkeit für die verschiedensten Atomgruppen sehen. Daß dann ebenso wie H_2 und CO_2 auch die Hydroxylgruppe an die aufklappende Iminogruppe treten kann, wird nicht mehr befremdlich erscheinen, nachdem bekannt geworden ist, daß Sulfomonopersäure die Bildung der Hydroxylamingruppe hervorrufen kann.

Auch der Umstand, daß Anthranilsäure sich nicht in Anthranil verwandeln läßt, kann nicht auffallen, da wir sehen, daß der Bildungsmechanismus viergliedriger Ringe von besonderen Schwingungserscheinungen abhängt, die unter Umständen sehr leicht zum Ringschluß führen, aber nicht immer auf anderem Wege hervorgerufen werden können. So entsteht nach Einhorn²⁾ aus *o*-Nitrophenyl- β -brompropionsäure durch Soda sehr leicht das Lakton der Nitrophenylmilchsäure;



es läßt sich aber nicht aus der fertigen Säure darstellen.

Diese Tatsache zeigt, daß eine Anhydrierung einer Säure auch in alkalischer Lösung möglich ist, und sie kann gegenüber Carré³⁾ angeführt werden, welcher bei der Einwirkung von alkoholischem Natron auf *o*-Nitrobenzylalkohol neben anderen Substanzen Anthranil erhielt und darin einen Beweis gegen die Karbonimidform sieht.

Absatz II der Bambergerschen Argumentation betrifft die Verkettung zwischen Hydroxylamin- und Aldehydgruppe, welche stets in anderen Fällen zu Verbindungen mit der Gruppe

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 948.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2209.

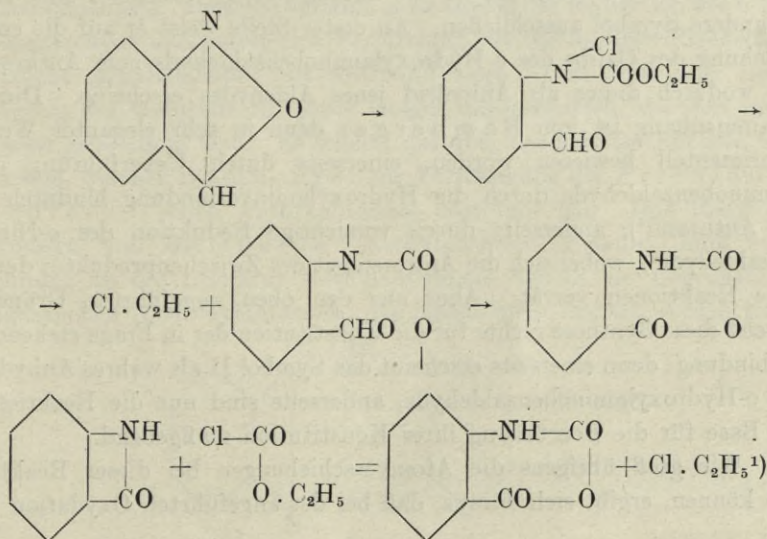
³⁾ C. r. **140**, 664.



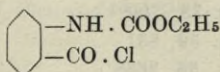
führt. Diese Verflechtung entspricht indessen nicht dem Verhalten des Anthranils, da dasselbe durch Erhitzen mit Säuren den Ring nicht aufspaltet, so daß das Karbonimidsymbol mit demselben Recht als Anhydridform des o-Hydroxylaminobenzaldehyds erscheint. Man beachte auch den Widerspruch, den die Bambergerische Auffassung in sich trägt. Er sagt einerseits, daß man von einem solchen zyklischen Ringsystem größere Beständigkeit erwarten kann, und nimmt andererseits bei allen Reaktionen die primäre Aufspaltung des Anthranils an.

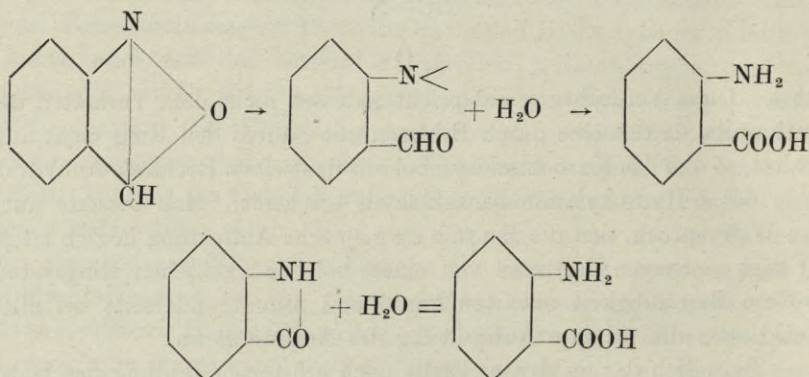
Bezüglich der an dritter Stelle noch erörterten Bildung der Isato-säure aus Anthranil ist zu bemerken, daß die verhältnismäßig recht komplizierte Umsetzung, welche nach Bamberger bei dieser Reaktion stattfindet, doch wohl einigermaßen gegen seine Formel spricht.

Der gleiche Grund gilt auch unter IV gegen die Aufspaltung des Anthranils zur Anthranilsäure nach dem Schema von Bamberger. Eine Gegenüberstellung der Erklärung beider Umsetzungen nach Bamberger und unter Zugrundelegung des Symboles II ergibt die Unwahrscheinlichkeit seiner Erklärung.



¹⁾ E. E r d m a n n (Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2162) nimmt an, daß sich zuerst ein Chlorid bildet





Punkt V betrifft die refraktometrische Untersuchung des Anthranils von R. A n s c h ü t z und S c h m i d t¹⁾ einerseits und von J. W. B r ü h l²⁾ andererseits. Die Tatsache, daß die beiden Parteien die erhaltenen Zahlen in verschiedener Weise interpretieren, ergibt, daß diese Untersuchungsmethode für den vorliegenden Fall nicht ausschlaggebend sein kann. O. S c h m i d t ist später den B r ü h l'schen Ausführungen beigetreten³⁾.

Betrachten wir nunmehr die Gründe, welche nach B a m b e r g e r von zwingender Beweiskraft für die Richtigkeit der Formel I sind und das andere Symbol ausschließen. An erster Stelle weist er auf die enge Beziehung des Oxims des o-Hydroxylaminobenzaldehyds zum Anthranil hin, wodurch dieses als Anhydrid jenes Aldehydes erscheine. Dieser Zusammenhang ist von B a m b e r g e r dann in sehr eleganter Weise experimentell bewiesen worden, einerseits durch Ueberführung des o-Aminobenzaldehyds durch die Hydroxylaminverbindung hindurch in das Anthranil⁴⁾, andererseits durch vorsichtige Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds⁵⁾, wobei sich die Anwesenheit des Zwischenproduktes durch seine Reaktionen verrät. Aber aus den oben angeführten Gründen beweist diese Synthese nichts für die Konstitution der in Frage stehenden Verbindung; denn einerseits erscheint das Symbol II als wahres Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehyds, andererseits sind nur die Reaktionen der Base für die Beurteilung ihrer Konstitution maßgebend.

Wie groß übrigens die Atomverschiebungen bei dieser Reaktion sein können, ergibt sich daraus, daß bei der angeführten Oxydation des

1) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 824, 2465; Zeitschr. f. phys. Chem. **58**, 539.

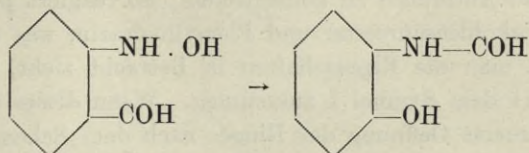
2) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3637, 4294; Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 507.

3) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 200.

4) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 831.

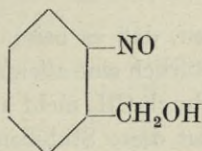
5) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3653.

o-Aminobenzaldehyds mit Sulfomonopersäure durch Umlagerung auch Formyl-o-aminophenol entsteht,



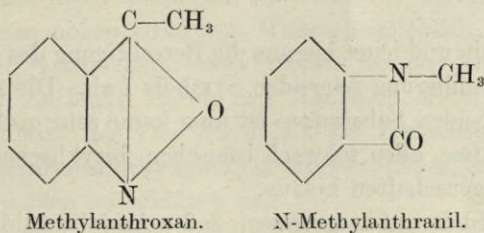
und zwar in einer dem gebildeten Anthranil annähernd gleichen Menge, bei Anwendung von Sulfomonopersäure und Magnesiumkarbonat sogar in bedeutend überwiegender Menge.

Auch die Bildung von Anthranil aus o-Nitrosobenzylalkohol¹⁾ (Absatz V),



welche beim Kochen mit Wasser in einer Ausbeute von 40 % erfolgt, beweist nichts; im Gegenteil sollte man für das Symbol I eine höhere Ausbeute erwarten.

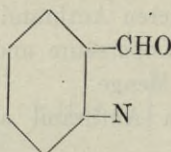
Punkt II erscheint wichtiger; er betrifft die Reduktion des o-Nitroazetophenons²⁾. Dieselbe verläuft ganz analog der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds und liefert eine Verbindung, welche in ihren Eigenschaften manche Aehnlichkeiten mit Anthranil zeigt. Dies trifft aber nur bezüglich des Geruches zu, sowie einiger Eigenschaften, die den meisten Basen gemeinsam sind. Es scheint das aber der hauptsächlichste Grund zu sein, welcher Bamberger zur Verteidigung der Friedländer-Schreiberschen Anthranilformel bestimmt hat. Das Reduktionsprodukt, von Bamberger Methylantranil genannt, muß in Anlehnung an die Literatur Methylanthroxin heißen, im Gegensatz zum eigentlichen N-Methylantranil, das bisher nicht isoliert werden konnte.



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 839.

²⁾ R. Camps, Arch. f. Pharm. **240**, 423; E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1611.

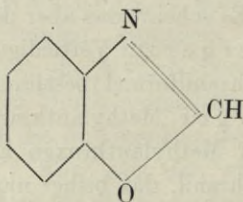
Tatsächlich ist eine große Verschiedenheit im Verhalten des Methylanthroxans und Anthranils zu konstatieren. So reagiert jene Substanz nicht mit Chlorkohlensäureester und Phenylhydrazin, was einigermaßen auffällt, wenn man die Eigenschaften in Betracht zieht, welche nach B a m b e r g e r dem Symbol I zukommen. Wenn dieses in der Weise reagiert, daß zuerst Oeffnung des Ringes nach dem Schema



erfolgt, könnte man erwarten, daß es beim Methylhomologen auch geschehen sollte. Dabei soll natürlich eine allenfallsige Festigung des Ringes infolge des Ersatzes von H durch CH_3 nicht außer acht gelassen werden; wie später angeführt wird, ist diese Stabilisierung aber bei anderen Reaktionen nicht vorhanden (S. 358). Dagegen wird das verschiedene Verhalten mit Symbol II natürlich sofort erklärt.

Mit Benzoylchlorid reagiert Methylanthroxan bei $140-150^\circ$, wobei in geringer Menge ein roter Farbstoff entsteht, der nicht näher untersucht worden ist¹⁾.

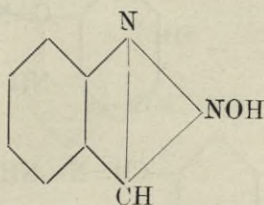
Absatz III der B a m b e r g e r s c h e n Begründung seiner Formulierung weist auf die Analogie der Eigenschaften des Benzoxazols von der Formel



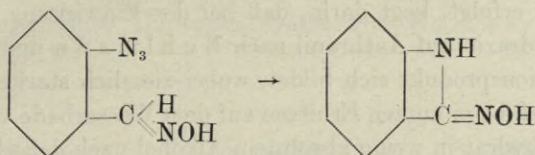
mit Anthranil hin und leitet hieraus die Berechtigung des einige Aehnlichkeit in der Formulierung zeigenden Symbols I ab. Die Analogie in dem Verhalten der beiden Substanzen ist aber keine sehr große, und sie geht kaum über gewisse, allen schwach basischen, bityklischen Verbindungen gemeinsame Eigenschaften hinaus.

Ad IV wird darauf hingewiesen, daß o-Azidobenzaldehyd in Anthranil und das entsprechende Oxim in N-Oxyindazol

¹⁾ G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. 77, 170.



übergeführt werden kann. Letztere Verbindung wird von *B a m b e r g e r* als das Oxim des Anthranils betrachtet. Ist dies der Fall, so war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Umformung in folgender Weise vor sich geht:



Das Verhalten der Substanz spricht nicht gegen diese Annahme, und es fehlt eine Angabe über die Einwirkung von Säuren in der Hitze; auch könnte die als Nitroso-N-Oxyindazol¹⁾ beschriebene Verbindung, das zugehörige Nitrosamin sein.

Man wird erwarten können, daß Anthraniloxim von obiger Formulierung bei der Reduktion ebenfalls in Indazol übergeht, wie sich Aehnliches bei dem später zu besprechenden Bisanthranil gezeigt hat.

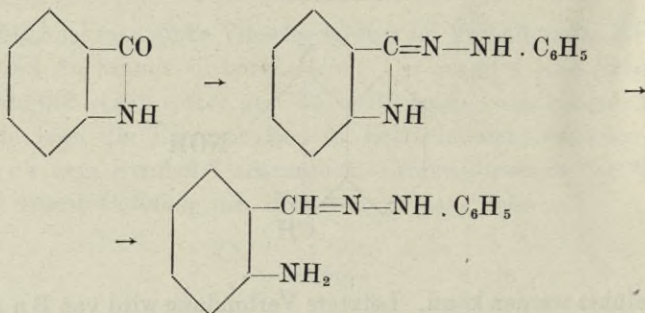
Aus dem gleichen Grunde kann aber auch die N-Oxyindazolformel richtig sein; jedenfalls beweist sie nichts Entscheidendes für die Konstitution des Anthranils. Inzwischen ist von *B a m b e r g e r* angegeben worden, daß die Substanz beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gar keinen Geruch nach Anthranil entwickelt²⁾; dadurch erhält die Indazolformel einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

*G. H e l l e r*³⁾ hat dann einen Beweis für die Anwesenheit der Ketongruppe im Anthranil durch den Nachweis erbracht, daß beim Stehen von Anthranil mit Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur sich allmählich o-Aminobenzaldehydphenylhydrazon bildet, eine Reaktion, welche folgendermaßen zu erklären ist:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1894.

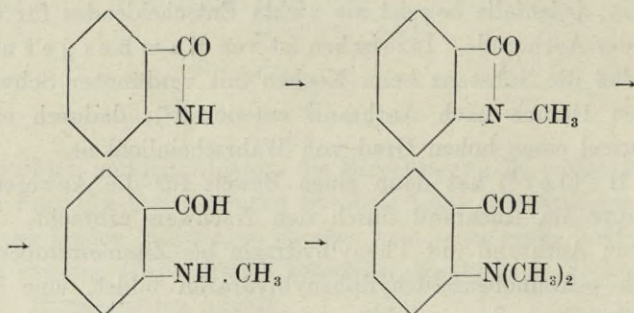
²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1675 Anm.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4182, 4184



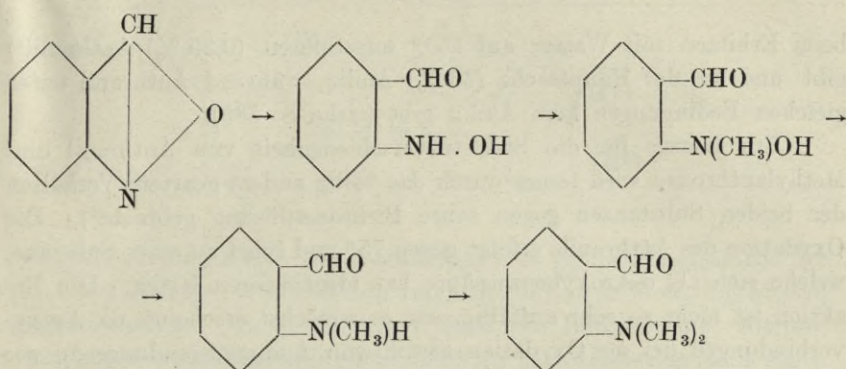
Das primäre Reaktionsprodukt scheint nicht beständig zu sein, sondern nimmt zwei Atome Wasserstoff auf. Ein Beweis, daß die Reaktion in dieser Weise und nicht etwa umgekehrt unter primärer Wasserstoffaufnahme erfolgt, liegt darin, daß bei der Einwirkung von Eisessig und Phenylhydrazin auf Anthranil nach *Buhlmann* und *Einhorn* nur ein Additionsprodukt sich bildet, wobei ziemlich starke Erwärmung erfolgt, und daß beim kurzen Erhitzen auf dem Wasserbade von Anthranil mit Hydrazinhydrat in wenig absolutem Alkohol nach denselben Autoren ebenfalls nur ein Additionsprodukt sich bildet. Aus diesem Grunde ist es nicht wahrscheinlich, daß Phenylhydrazin allein in der Kälte primär eine Reduktion zu *o*-Aminobenzaldehyd bewirkt.

Die Anwesenheit der Imidogruppe folgt daraus, daß die Base sich bei gewöhnlicher Temperatur mittels Dimethylsulfat methylieren läßt¹⁾. Hier ist eigentümlicherweise das primär entstehende *N*-Methylantranil nicht beständig, sondern nimmt in einer noch nicht erklärten Reaktion Wasserstoff auf, worauf dann weitere Methylierung stattfindet. Der Verlauf der Umsetzung ist folgender:

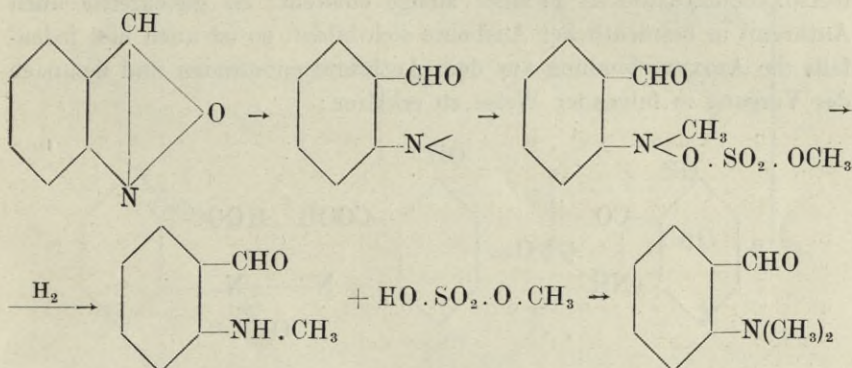


E. Bamberger erklärte dagegen die Reaktion folgendermaßen:

¹⁾ *G. Heller*, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4182, 4185; *E. Bamberger*, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 966; *G. Heller*, Journ. f. prakt. Chem. **70**, 516.

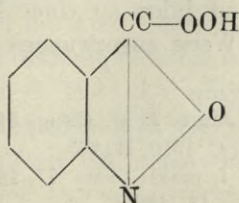


Diese Auffassung kann schon deshalb nicht richtig sein, weil die Umsetzung bei Ausschluß von Wasser vor sich geht, und die Interpretation wurde infolge dieses Hinweises später von Bamberger wie folgt abgeändert¹⁾:



Diese Annahme ist willkürlich, da nicht einzusehen ist, warum Anthranil in der Anthroxanform nicht vorwiegend Ammoniumverbindung bilden soll. Bei Methylanthroxan ist das der Fall²⁾.

Gegen die Anthroxanformel spricht auch die Tatsache, daß Anthroxansäure



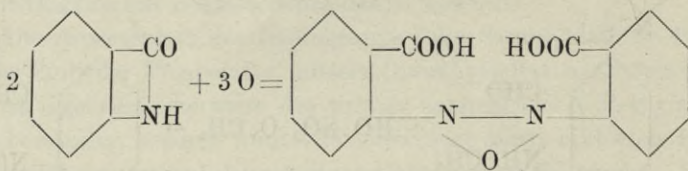
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1648 Anm.

²⁾ G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. 77, 170.

beim Erhitzen mit Wasser auf 150° nur Spuren (0,25 %) Anthranil¹⁾ gibt und in der Hauptsache (35 %) Anilin, während Anthranil unter gleichen Bedingungen kein Anilin gibt (siehe S. 383).

Ein Beweis für die Strukturverschiedenheit von Anthranil und Methylanthroxan wird ferner durch das völlig anders geartete Verhalten der beiden Substanzen gegen saure Bichromatlösung gebracht²⁾. Die Oxydation des Anthranils erfolgt gegen 75° und führt zu einer Substanz, welche sich als o-Azoxybenzoesäure hat identifizieren lassen. Die Reaktion ist nicht so sehr auffällig, wie es zunächst erscheint, da Azoxyverbindungen bei der Oxydation sowohl von Aminoverbindungen³⁾, wie Hydrazokörpern⁴⁾, als auch von Hydroxylaminverbindungen erhalten worden sind⁵⁾.

E. Bamberger⁶⁾ hat ferner gezeigt, daß bei der Oxydation des o-Aminobenzaldehyds mit Sulfomonopersäure und Magnesiumkarbonat o-Azoxybenzoesäure in geringer Menge entsteht; da gleichzeitig auch Anthranil in beträchtlicher Ausbeute sich bildet, so ist auch hier jedenfalls die Azoxyverbindung aus dem Anthranil entstanden und demnach der Vorgang in folgender Weise zu erklären:



Zur näheren Charakterisierung wurde die Säure mittels Dimethylsulfat in den Ester verwandelt, welcher im Gegensatz zur Literaturangabe farblos ist.

Beim Methylanthroxan dagegen verläuft die Oxydation bei etwas niedrigerer Temperatur und führt zu einer Nitrosoverbindung, deren Bildung sich in folgender Weise ungezwungen ergibt:

¹⁾ E. Bamberger, Journ. f. pr. Chem. 81, 254; G. Heller, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. W. 72, 51; C. 1910, II, 975.

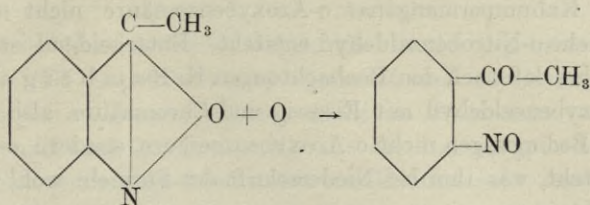
²⁾ G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. 77, 160, 164.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 18, 420.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 6, 557.

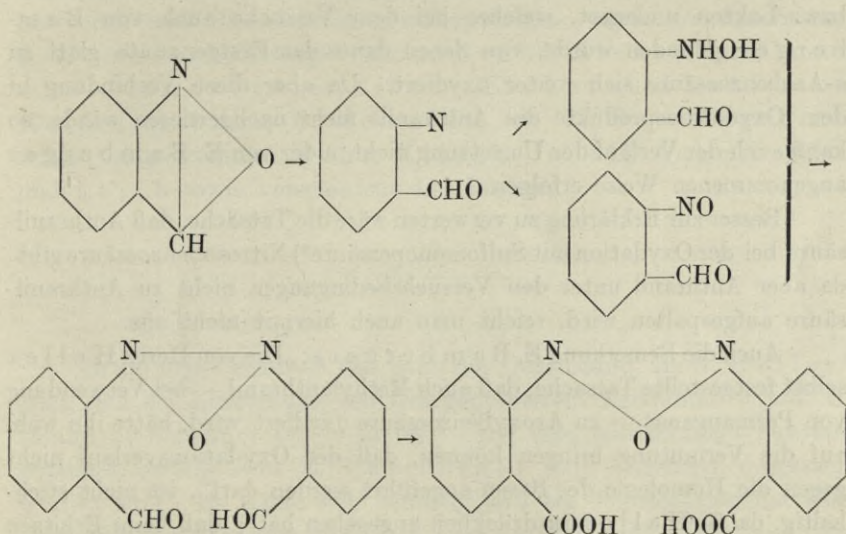
⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 119.

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2048.



Die Substanz zeigte die charakteristische grüne Lösungsfarbe der Nitroverbindungen und ließ sich durch Reduktion in Methylanthroxan zurückverwandeln. Beim Anthranil findet die Bildung einer Nitroverbindung unter diesen Bedingungen nicht in nachweisbarem Maße statt.

Die Erklärung dieser Tatsachen findet nicht die Billigung E. Bambergers¹⁾. Er interpretiert die Oxydation des Anthranils folgendermaßen:



Diese Auffassung findet eine scheinbare Stütze in der Tatsache, daß E. Bamberger und Fodor²⁾ durch Oxydation von Anthranil mit 2 n Schwefelsäure und Kaliumpermanganat bei 0° o-Nitrosobenzaldehyd erhielten. Die von G. Heller eingehaltenen Versuchsbedingungen sind aber so sehr verschieden — 75° und saure Bichromatlösung —, daß ein Vergleich nicht zulässig ist, zumal da unter den von den genannten Forschern gewählten Oxydationsverhältnissen bei Anwendung

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1671.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 43, 3333.

von mehr Kaliumpermanganat o-Azoxybenzoesäure nicht nachweisbar war, vielmehr o-Nitrobenzaldehyd entsteht. Entscheidend ist dann aber die Tatsache, daß nach den Beobachtungen E. Bamberger¹⁾ selbst aus o-Azoxybenzaldehyd mit Eisessig und Chromsäure, also unter sehr ähnlichen Bedingungen nicht o-Azoxybenzoesäure, sondern o-Azobenzoensäure entsteht, was ihm bei Niederschrift der Formeln wohl nicht mehr im Gedächtnis war.

Für diese merkwürdige Umsetzung hat E. Bamberger die Erklärung vermutet, daß sich der o-Azoxybenzaldehyd vielleicht zuerst zur o-Aldehydoazo-o-benzoesäure isomerisire, worauf dann die Oxydation zu Azobenzoensäure erfolgt. Bezüglich der richtigen Erklärung siehe S. 371.

Hier sei nur darauf hingewiesen, daß o-Azoxybenzaldehyd unter den Versuchsbedingungen sich in Bisanthranil und Indazolylbenzoesäure bzw. Laktone umlagert, welches bei dem Versuche auch von Bamberger gefunden wurde, von denen dann das Erstgenannte glatt zu o-Azobenzoensäure sich weiter oxydiert. Da aber diese Verbindung in dem Oxydationsprodukte des Anthranils nicht nachgewiesen wurde, so kann auch der Verlauf der Umsetzung nicht in der von E. Bamberger angenommenen Weise erfolgen.

Besser zur Erklärung zu verwerthen wäre die Tatsache, daß Anthranilsäure bei der Oxydation mit Sulfomonopersäure²⁾ Nitrosobenzoensäure gibt; da aber Anthranil unter den Versuchsbedingungen nicht zu Anthranilsäure aufgespalten wird, reicht man auch hiermit nicht aus.

Auch die Bemerkung E. Bamberger's: „Die von Herrn Heller selbst festgestellte Tatsache, daß auch Methylantranil — bei Verwendung von Permanganat — zu Azoxybenzoesäure oxydiert wird, hätte ihn wohl auf die Vermutung bringen können, daß der Oxydationsverlauf nicht gegen die Homologie der Basen angeführt werden darf“, ist nicht stichhaltig, da G. Heller ausdrücklich angegeben hat³⁾, daß beim Erhitzen von o-Nitrosoazetophenon mit Alkali sich Azoxyazetophenon bildet, nach bekannter Reaktion der Nitrosoverbindungen. Hieraus kann aber bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat natürlich nichts anderes entstehen als Azoxybenzoesäure.

Wenn so die Eigenschaften des Anthranils ziemlich auffällige und zum Teil recht merkwürdige sind, so darf man doch nicht vergessen, daß auch andere Laktame, namentlich das am nächsten stehende

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4269.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3651.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. **77**, 167.

Isatin, manche Besonderheiten zeigen, die in der gegenseitigen Beeinflussung der NH- und CO-Gruppe begründet sind. So lassen sich beide Substanzen in essigsaurer Lösung nicht in Diazoaminverbindungen überführen und auch im Isatin zeigt die der Iminogruppe benachbarte CO-Gruppe keine ausgesprochenen Ketonreaktionen mehr. Auch verbindet sich Anthranil nicht mit Blausäure, Isatin dagegen, aber diese Addition ist noch sehr locker und kann durch Erhitzen wieder gespalten werden¹⁾.

Nach den bisherigen Feststellungen darf somit, trotz der entgegenstehenden Ansicht E. Bambergers, angenommen werden, daß die Karbonimidformel für das Anthranil mindestens die gleiche Berechtigung hat, wie die Anthroxanformel. Mit dieser Ansicht stand G. Heller allerdings fast einsam da, denn fast alle Forscher, die über Anthranil gearbeitet oder ihre Ansicht geäußert hatten, waren der Anschauung E. Bambergers beigetreten, so Brühl, Freundler, Carré, Anschütz, Schröter, Zincke, Einhorn und Buhlmann, Reissert, Lahr, O. Schmidt, wie E. Bamberger mitteilte²⁾; dazu kommen Mohr, Kliegl, Scholl, Angeli, Elbs und Lerch sowie verschiedene Lehrbücher.

In ein neues Stadium trat dann der Gegenstand, als G. Heller³⁾ fand, daß bei Einwirkung von fein gepulvertem Natriumnitrit auf Anthranil in Salzsäure bei -15 bis -18° eine unbeständige Substanz entstand, welche von E. Bamberger sehr eingehend untersucht worden ist⁴⁾. Es zeigte sich nämlich, daß bei der Reaktion die Konzentration der Salzsäure von Einfluß ist und daß Methylanthroxan nicht gleichartig reagiert, da E. Bamberger und Elger andere Reaktionsprodukte erhalten hatten⁵⁾. Folgende Tabelle gibt eine Uebersicht über die experimentellen Grundlagen:

A. Aus 2,6 g Methylanthroxan wurden mit 39%iger Salzsäure und Nitrit 1,5 g Methylanthroxandichlorid

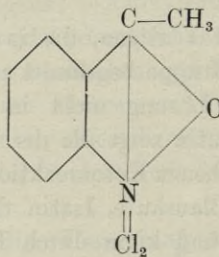
1) Journ. f. prakt. Chem. **77**, 171; L. Kalb, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1463.

2) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1649.

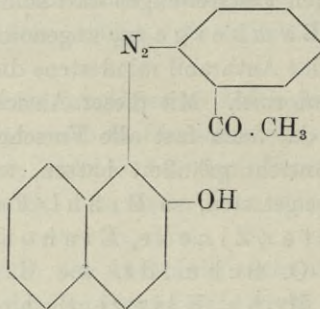
3) Journ. f. prakt. Chem. **77**, 161, 168.

4) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1676.

5) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1614, 1621.



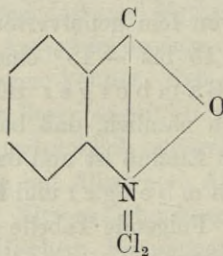
ferner nach Kupplung 2,2 g β -Naphtholazoacetophenon



erhalten.

B. Aus 2,6 g Methylanthroxan, 23%iger Salzsäure und Nitrit wurden erhalten 0,7 g Methylanthroxandichlorid neben 1,5 g Azofarbstoff¹⁾.

C. Aus 2,6 g Anthranil²⁾, 39%iger Salzsäure und Nitrit entstehen 0,68 + 0,05 = 0,73 g Anthroxandichlorid,



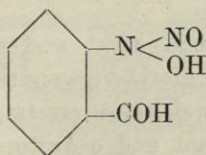
ferner 0,33 g beständiger und 0,45 g unbeständiger Azofarbstoff. (Aus o-Aldehydo-Diazoniumchlorid.)

D. Aus 2,6 g Anthranil³⁾, 23%iger Salzsäure und Nitrit entstehen 2,43 g Aldehydo-o-nitrosophenylhydroxylamin,

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 80, 326.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1703. Umgerechnet aus 2,3 g.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1690. Umgerechnet aus 3 g.



0,21 g Farbstoff. (Anthroxandichlorid kann nur in Spuren vorhanden gewesen sein.)

Wie man sieht, ist das Resultat für Methylanthrozan bei Anwendung von 39- oder 23%iger Salzsäure nicht wesentlich verschieden, nur die Menge der nicht gefaßten Nebenprodukte ist bei Anwendung der Säure von geringerer Konzentration größer. Es ergibt sich daraus die Strukturidentität der Substanz in starker oder schwächerer Salzsäure, was nicht weiter verwunderlich ist.

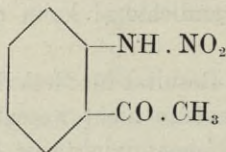
Bei Anthranil ist dagegen der Reaktionsverlauf mit der 23%igen Säure ein prinzipiell verschiedener, da hier die Bildung von Anthranildichlorid nahezu ganz wegfällt; dafür erscheint als Hauptprodukt das Aldehydo-o-nitrosophenylhydroxylamin. Ob dieses nur Zwischenprodukt für Diazoniumverbindungen ist, kommt für die Bedeutung der Reaktion nicht so sehr in Betracht, als der Umstand, daß Methylanthrozan dem Gemisch von 23%iger Salzsäure und Nitrit Chlor zu entnehmen vermag, Anthranil dagegen nur in Spuren. (Daß sich überhaupt in manchen Fällen geringe Mengen von Substanzen bilden, die von E. Bamberger als Beweis für die Homologie von Anthranil und Methylanthrozan herangezogen werden, beweist meines Erachtens nichts; denn es ist wahrscheinlich und wird im weiteren näher ausgeführt, daß beim Anthranil ein Gleichgewicht zweier Formen in Reaktion tritt oder auch vorwiegend eine Form, wobei aber das Gleichgewicht zugunsten dieser nicht so weit verschoben ist, daß nicht in geringer Menge Nebenreaktionen auftreten.)

Die Behauptung E. Bambergers, daß Salzsäure von 23% und Nitrit keine qualitativ nennenswerten Mengen Chlor bilden, kann nicht aufrecht erhalten werden, da sie eben durch die Tatsachen nach obiger Aufstellung widerlegt wird. Daß organische Stoffe infolge von Reaktionen anorganische Gleichgewichte zu verschieben vermögen, ist auch nicht ungewöhnlich, und es kann nicht auffallen, daß die eine Substanz (Anthranil) dem Salzsäure-Nitrit-Gemisch hauptsächlich salpetrige Säure entnimmt, die andere (Methylanthrozan) vorzugsweise Chlor.

Neuerdings erkennt E. Bamberger¹⁾ an, „daß das zur Nitrosierung des Methylanthranils benutzte Gemisch von Natriumnitrit und

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 48, 538.

Salzsäure teilweise chlorierend wirkt und einen erheblichen Teil des Methylantranils in sein Dichlorid verwandelt“. Er hat dann die Salzsäure durch 14,4%ige Schwefelsäure ersetzt, wobei aber die Reaktion einen anderen Verlauf nimmt und o-Azetophenylnitramin



bildet neben anderen Substanzen. Man sieht daraus, daß das Methylanthroxon mit verdünnten Säuren und Nitrit auch Neigung hat, den Ring zu öffnen, wie es sich schon bei der oben gegebenen Uebersicht unter B in der größeren Menge der Nebenprodukte ausdrückt.

Die Frage nach der Homologie von Anthranil und Methylanthroxon wurde von Herrn Kollegen Prof. Scheiber an den von G. Heller gelieferten Präparaten mittels der ultravioletten Absorption zu lösen versucht¹⁾. Die Messungen wurden mit einem Bunsen-Kirchhoff'schen 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 Sekunden Belichtungsdauer gute Bilder zu erzeugen erlaubte. Photographiert wurde mit Kolorplatten, entwickelt mit stets frisch vorbereitetem Adurolentwickler unter Zusatz von etwas Bromkalium. Das Ausmessen geschah mit Hilfe einer Standardplatte, wobei die Intensitätsdifferenzen des Eisenlichtes möglichst berücksichtigt wurden.

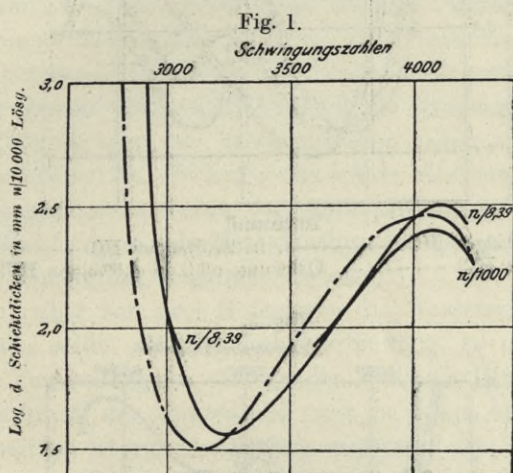
Zunächst wurde das Verhalten von Anthranil und Methylanthroxon in verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Hexan) festgestellt (Fig. 1). Ein Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Absorptionskurven war kaum zu konstatieren. Ein Versuch, an Stelle der verdünnten Lösungen homogenes Anthranil zu benutzen, scheiterte an dessen allzu starker Absorption, weil die Herstellung der benötigten sehr dünnen Schichten, 0,001 mm und weniger, nicht gelang. Wohl aber wurde eine konzentrierte Hexanlösung, $n/8,39$, gemessen. Das Zusammenfallen der Kurven dieser und einer $n/1000$ -Lösung beweist, daß Anthranil in diesem Lösungsmittel dem Beerschen Gesetz gehorcht, ein Zeichen für die Unabhängigkeit seines Molekularzustandes von der Verdünnung.

Wie man sieht, ist eine weitgehende Uebereinstimmung der Kurven

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2409.

vorhanden. Durch Zugabe von Salzsäure, selbst von 100 Aequivalenten, wird das Absorptionsvermögen alkoholischer Lösungen nicht beeinflusst. Ein anderes Verhalten zeigte sich aber bei Lösungen in wäßriger Salzsäure.

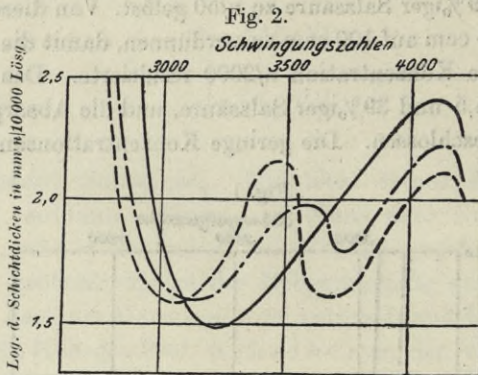
Zur Untersuchung der hierbei obwaltenden Verhältnisse wurde in folgender Weise verfahren. Abgewogene Mengen der beiden Basen wurden mittels 4,9%iger Salzsäure zu $n/50$ gelöst. Von diesen Urlösungen waren dann je 2,5 ccm auf 100 ccm zu verdünnen, damit die für die Untersuchung benötigte Konzentration $n/2000$ resultierte. Das Auffüllen geschah mit 4,9-, 24,5- und 39%iger Salzsäure, und die Absorptionsmessung wurde sofort angeschlossen. Die geringe Konzentrationsänderung gegen-



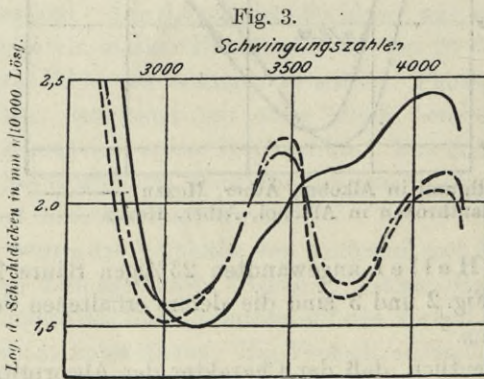
über der von G. Heller angewandten 23%igen Säure kommt nicht in Betracht. In Fig. 2 und 3 sind die derart erhaltenen Versuchsergebnisse wiedergegeben.

Man sieht deutlich, daß der Charakter der Absorption bei beiden Basen durch die Konzentration der benutzten Säure in erheblichem Maße beeinflusst wird. Während aber in 4,9%iger Säure die Absorptionen beider Stoffe einander sehr ähnlich sind (obwohl beim Methylantrhoan schon eine kleine Andeutung einer zweiten Bande erkennbar ist), weisen sie in 24,5%iger Säure eine deutliche Verschiedenheit voneinander auf, die in 39%iger Säure wieder verschwunden ist. Es ergibt sich hieraus, daß die von G. Heller betonte Unterschiedlichkeit des Zustandes der beiden Basen in etwa 24%iger Salzsäure tatsächlich besteht und in 39%iger Säure auch wieder aufgehoben wird.

In den oben skizzierten Verhältnissen ändert sich auch nichts, wenn man die zur Untersuchung benötigten $n/2000$ -Lösungen unter Benutzung von $n/50$ -Urlösungen in 39%iger Salzsäure anfertigt. Selbst nach 8—10tägigem Stehen dieser Urlösungen ist das Absorptionsbild das gleiche geblieben. Es ist das ein Beweis für die große Beständigkeit



Anthranil
 in 4,9%iger HCl ———, in 24,5%iger HCl - - - - -
 in 39%iger HCl - · - · - ·, Urlösung $n/50$ in 4,9%iger HCl, frisch.



Methylanthroxan
 in 4,9%iger HCl ———, in 24,5%iger HCl - - - - -
 in 39%iger HCl - · - · - ·, Urlösung $n/50$ in 4,9%iger HCl, frisch.

der Basen gegenüber Salzsäure und eine optische Bestätigung früherer Angaben.

Weiteres siehe am angegebenen Orte.

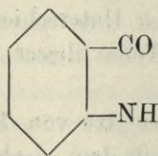
Aus den voranstehenden Versuchen von J. Scheiber ergibt sich als bemerkenswertes Ergebnis die durch den Verlauf der Kurven anschaulich gemachte Verschiedenheit des Zustandes von Anthranil und

Methylanthroxin in 23%iger Salzsäure, welche chemisch von G. Heller dargestellt wurde.

Fig. 3 zeigt, daß Methylanthroxin in 24,5%iger wäßriger Salzsäure strukturidentisch ist mit der in der 39%igen Säure enthaltenen Verbindung. Damit nahezu identisch ist die Kurve des Anthranils in 39%iger Salzsäure (Fig. 2). Dem entspricht die Tatsache, daß Methylanthroxin und Anthranil in 39%iger Salzsäure und Nitrit die gleiche Reaktion erleiden (Addition von Chlor und Entstehung einer Diazoniumverbindung). Dagegen ist die Anthranilkurve in 24,5%iger Salzsäure erheblich verschieden. Damit in Einklang ist das Versuchsergebnis, daß Anthranil mit Natriumnitrit und 23%iger Salzsäure eine Nitrosohydroxylaminverbindung gibt, während Methylanthroxin in den beiden Säurekonzentrationen sich im wesentlichen gleich verhält.

Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Homologie von Anthranil und den Verbindungen der Anthroxanreihe durch eine Annäherungsformel auszudrücken ist. Während nun früher auf Grund von chemischen Versuchen angenommen wurde, daß Anthranil sich leichter durch Salzsäure beeinflussen lasse, als Methylanthroxin, 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 Methylanthroxin. Bei Stoffen mit einer Karboxygruppe ist aber der Säureamidtypus der bevorzugtere, wie der Verlauf der Beckmannschen Umlagerung bei solchen Stoffen beweist. (Vgl.¹⁾ auch die verschiedenen Fälle der Umlagerung von Anthroxanderivaten in solche mit der Gruppierung: siehe ferner S. 399.)



Die sonst nicht realisierbare Reversibilität der Reaktion kann bei Stoffen der hier diskutierten Art nicht überraschen. Es scheint also nicht unberechtigt zu sein, beim Anthranil mit einer Art Tautomerie zu rechnen, für welche die sonst bekannten Tautomeriefälle kein völliges Analogon bieten.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4560.

Tautomerie ist beim Anthranil schon von O. Schmidt angenommen worden¹⁾. Allerdings entbehrte seine Ansicht früher noch der vollen experimentellen Stütze, auch scheint er sie selbst wieder geändert zu haben²⁾; aber seine Darlegung möge angeführt werden, da sie dem Kerne der Verhältnisse nahekommt. Er sagt: „Wir müssen offenbar die beiden Anthranilformeln als chemisch gleichwertig betrachten. Die Azidylierungs- und Verseifungsreaktionen sind augenscheinlich besser bei Annahme der Formel II, die von Bamberger gefundenen Reaktionen besser bei Annahme von Formel I verständlich. Sind aber beide Formeln chemisch gleichberechtigt und drücken sie ein ähnliches Verhältnis aus, wie Keto- und Enolform, so ist ein Rückschluß aus der Konstitution eines Homologen auf die des Grundkörpers nicht mehr möglich. Denn während z. B. dem Azetylmalonester die Enolform zukommt, sind seine Homologen Ketoverbindungen.“

Darauf erwiderte Herr Bamberger, „daß Tautomerie in den Formeln II und III zum Ausdruck komme“, und „wenn der methylhaltige Stoff (Methylanthroxan) nicht nur durch seine Zusammensetzung, sondern durch seine sämtlichen (chemischen, physikalischen, physiologischen) Eigenschaften der entsprechenden Wasserstoffverbindung auffallend ähnlich ist, wird man beide Substanzen als analog betrachten dürfen“.

Bezüglich des ersten Punktes ist die Bambergersche Auffassung zu schablonenhaft. Man soll bekanntlich in der organischen Chemie keine zu großen Analogieschlüsse annehmen, und da das Anthranil gewissermaßen das erste Glied der analogen vier-, fünf- und sechsgliedrigen Laktamringe ist, muß man eine Abweichung von der Norm als möglich berücksichtigen. Bezüglich des zweiten Punktes haben sich, wie im vorstehenden hervorgehoben ist, bei den Experimentalarbeiten über die Base eben doch Unterschiede ergeben, die namentlich in dem eingangs des zweiten Teiles dieser Ausführungen angeführten Falle sehr groß sind (S. 355).

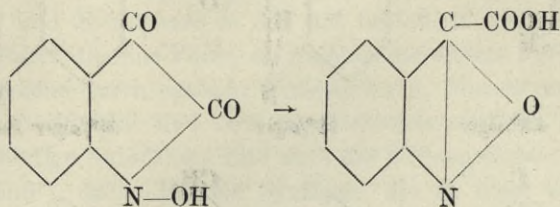
Für das Verständnis dieser Art von Tautomerie kann eine Tatsache angeführt werden, die mit dem wechselseitigen Uebergang von Anthranil in Anthroxan und umgekehrt Aehnlichkeit hat. Wie G. Heller fand³⁾, wird N-Oxyisatin durch Alkali sehr leicht in Anthroxansäure umgelagert und ferner das Ringsystem des Anthroxans beim Aldehyd

1) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2467 Anm.

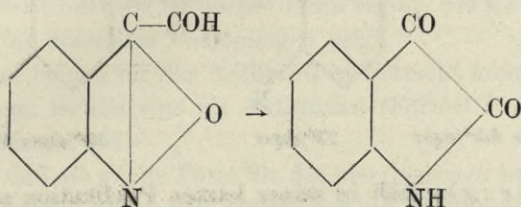
2) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1649.

3) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2345; Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 3929.

(Anthroxanaldehyd) von $n/1$ NaOH bei Wasserbadtemperatur in Isatin¹. Diese beiden Uebergänge, die durch die Symbole



und



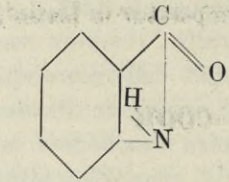
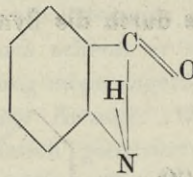
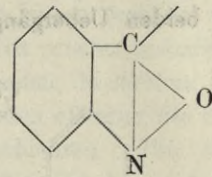
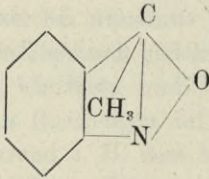
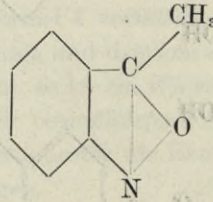
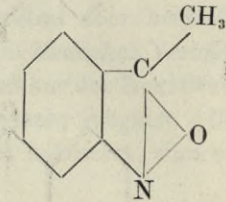
ausgedrückt werden, zeigen einige Aehnlichkeit mit den Verhältnissen beim Anthranil.

Die Karbonimidgruppierung des Isatins wird durch eine Aenderung am Stickstoffatom so beeinflusst, daß die Umlagerung eintritt. (Daß hier möglicherweise *o*-Hydroxylaminophenylglyoxylsäure Zwischenprodukt ist²), kann außer Betracht gelassen werden.) Ganz ähnlich wird durch die Wirkung der starken Salzsäure das Anthranil in Anthroxan umgelagert; wird dieser Einfluß auf die Iminogruppe aufgehoben, so bildet sich Anthranil zurück. Beim Anthroxanaldehyd ist aber gegenüber Alkali die Karbonimidform die beständigere.

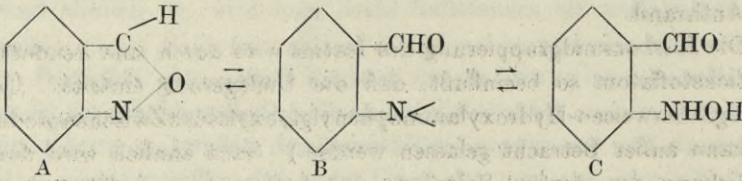
Es ist nun wahrscheinlich, daß das Bestimmende für die Gemeinsamkeit der Kurven von Anthranil und Methylanthroxan in indifferenten Lösungsmitteln in der Tatsache liegt, daß bei beiden die Anordnung der Atome die gleiche ist und den Bindungen kein Einfluß auf die Absorption zukommt. Durch die Wirkung der Salzsäure würde dann das Methylanthroxan schneller als Anthranil in einen anderen Zustand übergeführt werden, der schematisch durch die Abwärtsneigung der Bindung des Stickstoffs am Benzolkern angedeutet ist, wobei derselbe Endzustand erreicht würde.

¹) Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 62, 56.

²) E. Bamberger und Lindberg, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 124.

Anthranil in 4,9^o/oiger23^o/oiger39^o/oiger SalzsäureMethylanthroxan in 4,9^o/oiger23^o/oiger39^o/oiger Salzsäure

E. Bamberger hält in seiner letzten Publikation an folgender Hypothese fest¹⁾: „daß in einer Anthranillösung ein doppeltes Gleichgewicht besteht,



in welchem die Konzentration der Stoffe von B und C äußerst gering, praktisch gleich Null ist“. Die Karbonimidformel hat also für ihn noch keine Berechtigung.

Das angeführte Schema ist aber kein Gleichgewichtsschema, sondern vielleicht ein Reaktionsschema, welches die Art und Weise dartun soll, wie die Base zur Wechselwirkung gelangt. Durch die optische Untersuchung wird aber bewiesen, daß in den verschiedenen konzentrierten salzsauren Lösungen etwas chemisch Verschiedenes vorliegt. Der Hydroxylaminobenzaldehyd (C) wird, wie Bamberger nachgewiesen hat, durch Säuren in Anthranil übergeführt, und die Formel B hat gar keine reale Bedeutung, kann also noch weniger optisch angezeigt werden.

Der Begriff des Gleichgewichts für den vorliegenden Fall deckt sich vielmehr mit dem, was wir aus neueren Arbeiten von Hantzsch,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 48, 546.

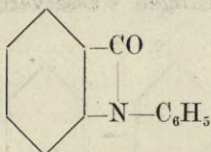
K. H. Meyer, Knorr u. a. wissen, daß bei Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen und verschiebbaren Bindungen, z. B. im Sinne von Keto- und Enolform, der jeweilige Zustand der Moleküle bei Lösungen und Reaktionen in der Art beeinflußt wird, daß ein gewisser Prozentsatz die eine Form, ein anderer die andere Form annimmt und sich als solche durch optische Untersuchung, Bromtitration bei bestimmten Körperklassen und Art der Reaktionsprodukte nachweisen läßt. Für derartige Substanzen sind auch die Bildungsweisen nicht mehr ausschlaggebend¹⁾, da z. B. eine Synthese, die zu einer einheitlichen Form führen sollte, bei der Nachprüfung der Substanz dasselbe Gleichgewicht aufweist oder die tautomere Form ergibt, wie sie eine Vergleichssubstanz unter denselben Bedingungen zeigt.

Von den beiden für das Anthranil in Betracht kommenden Gleichgewichtsformen ist die eine als Anthroxan (Formel I) bestimmt nachgewiesen (siehe S. 356).

Dafür, daß als zweite Form die des viergliedrigen Laktamringes (II) gültig ist, sprechen außer den zahlreichen im vorstehenden angeführten Gründen (siehe namentlich S. 339 ff.) noch die folgenden experimentellen Tatsachen. Für die Azylanthranile ließ sich das Vorhandensein des viergliedrigen Ringes mit aller Schärfe beweisen. Siehe den vierten Teil S. 400.

Ferner ist ein N-Benzylanthranil von P. Franco durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Toluollösung der Benzylanthranilsäure erhalten worden²⁾.

Beweisend ist außerdem die Existenz des N-Phenylanthranils



welches nach K. Drechsler³⁾ als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und o-Nitrobenzylchlorid entsteht und so zuerst von Moriz Freund⁴⁾ erhalten worden ist. Dieselbe Substanz ist von Kliegl und Fehrle⁵⁾ durch Reduktion von N-Oxyacridon gewonnen und als Acridol angesehen worden, was aber wegen Alkaliunlöslichkeit ausgeschlossen ist.

¹⁾ Siehe Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1287.

²⁾ C. C. 1906, I, 1823.

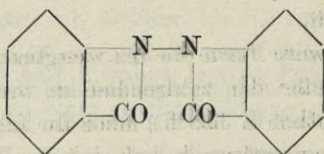
³⁾ Monatshefte 35, 533.

⁴⁾ Monatshefte 17, 395.

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 47, 1629.

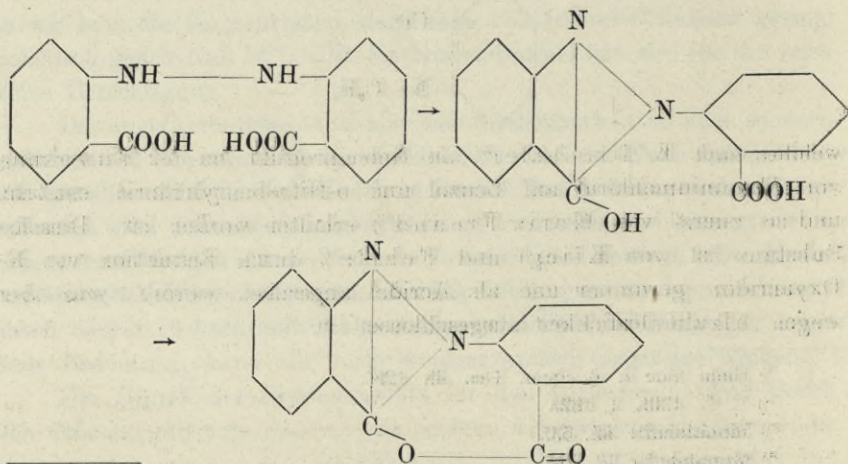
Die Verbindung bildet glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 169° und wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder 10%iger Essigsäure quantitativ in Acridon übergeführt, nicht glatt auch mit salpetriger Säure in der Wärme. Durch Zinkstaubdestillation oder Natriumamalgam entsteht Akridin. N-Phenylanthranil bildet eine goldgelbe Sublimatverbindung und ein blaßgelbes Chlorhydrat, welches leicht dissoziiert. Mineralsaure Lösungen zeigen eine grüne Fluoreszenz. Die verdienstvolle Arbeit von Drechsler ist unter Leitung von G. Goldschmiedt ausgeführt worden und sie ist bei der schweren Zugänglichkeit des Materials leider noch unvollständig geblieben, namentlich in Bezug auf das Verhalten der Verbindung gegen Alkali.

Für das Anthranil selbst konnte der Nachweis des viergliedrigen Ringes neuerdings noch dadurch erbracht werden, daß es gelang, denselben in Form des Bisanthranils



festzulegen¹⁾, welches aus o-Hydrazobenzoessäure erhalten wurde.

Versuche aus der o-Hydrazobenzoessäure Wasser abzuspalten, hat Carré²⁾ ausgeführt; er erhielt durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Indazolylbenzoessäurelaktone und kommt bezüglich des Verlaufes der Reaktion zu dem Ergebnis, daß zuerst Indazolylbenzoessäure sich bildet, die dann durch nochmaligen Wasserverlust in ihr Laktone übergeht.

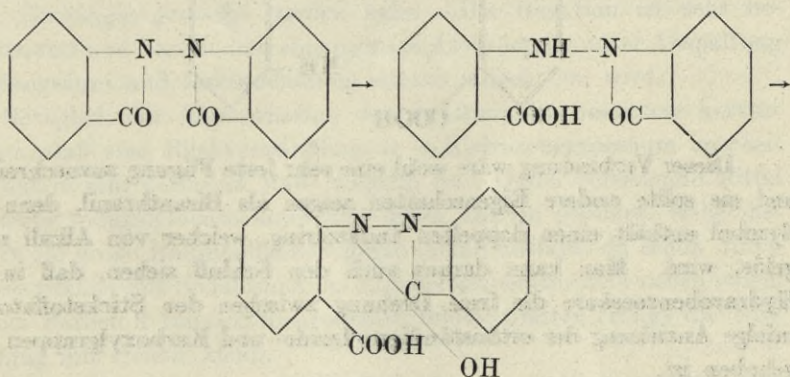


¹⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. 49, 525, 541, 545. ²⁾ C. r. 143, 54.

Letzteres hatte Carré¹⁾ früher schon aus o-Azobenzaldehyd-o-karbonsäure erhalten, wobei sich primär o-Hydrazobenzoesäure bilden soll.

Die Anhydrisierungsversuche wurden unter anderen Bedingungen aufgenommen, von der Erwägung ausgehend, daß durch Wasserabspaltung zunächst Bisanthranil entstehen könnte, und es fand sich auch, daß o-Hydrazobenzoesäure beim Erwärmen mit 3—4 Teilen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade bis zur Lösung 2 Moleküle Wasser verliert und das gesuchte Bisanthranil liefert, welches beim Abkühlen in Eis auskristallisiert, allerdings in der Regel etwas Indazolylbenzoesäurelaktone beigemischt enthält, von dem es sich nahezu vollständig durch Kristallisation trennen läßt. Bisanthranil ist in organischen Lösungsmitteln im allgemeinen leicht löslich, ähnlich aber auch, wenngleich durchgängig schwerer, das Indazolylbenzoesäurelaktone.

Mit der Festlegung des viergliedrigen Anthranilringes durch die Kondensation zum Bisanthranil werden die Eigenschaften und die Reaktionsfähigkeit des Systems in ähnlicher Weise herabgesetzt wie bei den Azylanthranilen, die auch nur wenige Umsetzungen zeigen. Die einzige charakteristische Reaktion derselben, die Umwandlung in Chinazolone ist nicht ausführbar. Hervorzuheben ist die sehr leichte Umwandelbarkeit in die Indazolylbenzoesäure und deren Laktone. Durch Behandlung mit Alkali bei Zimmertemperatur erfolgt schon allmählich Lösung und Bildung der ersteren Substanz, was vielleicht so zu erklären ist, daß zunächst 1 Molekül Wasser aufgenommen wird, wobei dann der Uebergang in den Indazolylkörper erfolgt.

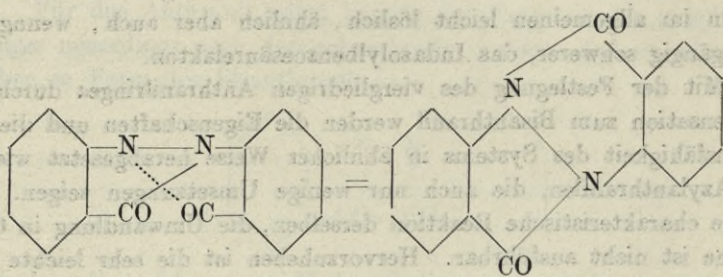


Ferner geht Bisanthranil schon bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend allmählich in das Laktone über, sofort beim Erhitzen über den

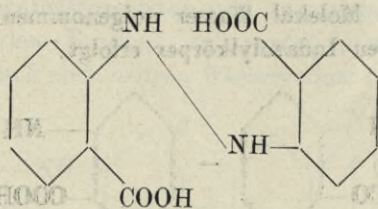
¹⁾ C. r. 140, 663.

Schmelzpunkt, sowie bei der Einwirkung verschiedener Reagenzien. Charakteristisch ist der leichte Uebergang in o-Azobenzoesäure, welche sich unter der Einwirkung von Chromsäure in Eisessiglösung bei 60—70° innerhalb ganz kurzer Zeit quantitativ ausscheidet. Indazolybenzoesäure und das Laktone werden viel schwerer oxydiert, und selbst bei höherer Temperatur schreitet die Oxydation bei gleichen Konzentrationen nie so weit fort, daß es zur Abscheidung von Azobenzoesäure kommt.

Die Möglichkeit einer kreuzweisen Verknüpfung der beiden Molekülhälften bei der Wasserabspaltung aus Hydrazobenzoesäure sei kurz erwähnt. Die Substanz würde durch Drehung in folgendes Symbol übergehen:



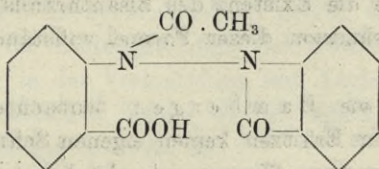
und könnte auch aus einer Hydrazobenzoesäure entstanden gedacht werden, deren eine Hälfte um 180° gedreht ist.



Dieser Verbindung wäre wohl eine sehr feste Fügung zuzuschreiben, und sie sollte andere Eigenschaften zeigen als Bisanthranil, denn das Symbol enthält einen doppelten Indazolring, welcher von Alkali nicht gelöst wird. Man kann daraus auch den Schluß ziehen, daß in der Hydrazobenzoesäure die freie Drehung zwischen den Stickstoffatomen infolge Anziehung der orthoständigen Imido- und Karboxylgruppen aufgehoben ist.

Für das Vorhandensein des doppelten Anthranilringes im Bisanthranil spricht auch die Bildungsweise, da unter gleichen Verhältnissen Oxalyl- und Malonyl-bis-anthranil sowie die einfachen Azylanthranile aus den zugehörigen Säuren entstehen.

Sehr interessant gestaltete sich die Aufarbeitung der Essigsäureanhydridmutterlauge von der Kondensation der o-Hydrazobenzoesäure. Läßt man dieses Filtrat mehrere Wochen stehen, so kristallisiert in der Regel eine Säure aus. Da sie aber nicht immer gleichmäßig rein war, wurde es als besser befunden, die Mutterlauge sofort durch Stehenlassen mit Wasser von überschüssigem Anhydrid zu befreien und die kristallisierte Säure durch rasches Ausziehen mit Sodalösung in der Kälte und Ansäuern zu isolieren. Sie läßt sich durch Lösen in 75%iger Essigsäure auf dem Wasserbade und Zusatz von Wasser in körnigen Aggregaten kristallisiert erhalten und schmilzt gegen 197° unter Aufschäumen, wobei sie in Indazolybenzoesäurelaktone übergeht. Die Substanz erwies sich als eine monoazetylierte Hydrazobenzoesäure, die ein Molekül Wasser abgespalten hat. Da die Verbindung beim kurzen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid reines Bisanthranil liefert, so kann die Formulierung nur so erfolgen, daß man für die eine Hälfte des Moleküls den Anthranilring als bereits geschlossen annimmt.



Es ist demnach Anthranilo-azetanthranilsäure. Eine andere Auffassung erscheint nicht möglich, da eine Indazolbildung durch Erhitzen nicht rückgängig gemacht werden kann. Die Reaktion ist sehr bemerkenswert und neu, da hier eine primäre Azetylierung unter Abspaltung von Essigsäure und Laktambildung wieder aufgehoben wird.

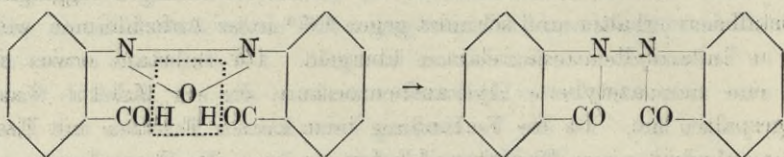
Bezüglich der Eigenschaften der Substanz ist besonders hervorzuheben, daß eine Rückverwandlung in o-Hydrazobenzoesäure anscheinend nur in sehr geringem Maße möglich ist. Durch verseifende Mittel wird stets Indazolybenzoesäure und deren Laktone gebildet, wobei besonders die große Empfindlichkeit gegen Alkali auffällt, da schon durch längeres Stehen mit Sodalösung bei Zimmertemperatur sich neben einem braunen Farbstoff Indazolybenzoesäure bildet; glatter erfolgt die Umwandlung mit freiem Alkali.

Es fand sich dann, daß E. Bamberger Bisanthranil schon in Händen gehabt, aber als solches nicht erkannt hat. Beim Erwärmen von 20 g o-Azoxybenzaldehyd mit Eisessig¹⁾ erhielt er „11,3 g hellgelber

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1974.

feiner Nadeln — ein Gemisch von Indazolylbenzoesäure und ihrem Lakton —, schmelzen unvollständig bei etwa 180° , ein Teil fließt zu einem klaren Tropfen zusammen, ein anderer halbfester bleibt an der Wandung des Schmelzröhrchens haften; bei weiterem Erhitzen erstarrt die Masse wieder von oben nach unten, bis sie bei 276° ganz fest ist, und schmilzt schließlich klar bei $299\text{--}300^{\circ}$ (Schmelzpunkt des Laktons).

Die einfache Beziehung des *o*-Azoxybenzaldehyds zu Bisanthranil, wie sie durch folgenden Uebergang ausgedrückt ist,



scheint Herrn Bamberger entgangen zu sein, oder, da er für das Anthranil die Formel mit viergliedrigem Ring gar nicht mehr berücksichtigt, hält er auch die Existenz des Bisanthranils nicht für möglich; jedenfalls ist die Diskussion dieser Formel vollständig außer acht gelassen.

Ferner zeigt, wie Bamberger beobachtet hat, die Indazolylbenzoesäure beim Erhitzen keinen eigenen Schmelzpunkt, sondern verliert, ohne zu schmelzen, Wasser und geht dabei in das Lakton über. Es muß also offenbar dabei in irgend einem Zeitpunkte ein Gemisch von Säure und Lakton vorliegen; da dieses aber nicht schmilzt, so ist es unverständlich, wie nun das von ihm als Gemisch beider Substanzen angesehene Präparat gegen 180° zusammenfließt, also die ungewöhnliche Depression von 120° aufweist. Da ferner Indazolylbenzoesäure in verdünntem Alkali leicht löslich ist, so ist es befremdlich, warum Bamberger das angebliche Gemisch von Säure und Lakton zuerst $\frac{1}{4}$ Stunde lang und dann noch zweimal je $\frac{1}{2}$ Stunde mit Normalnatronlauge verreibt. Da Bisanthranil unter diesen Bedingungen in beträchtlicher Menge unter Bildung von Indazolylbenzoesäure in Lösung geht, so hinterbleibt natürlich fast reines Lakton, aber der Schluß ist unzulässig, daß in dem Produkt ein Gemisch der beiden Substanzen vorgelegen hat.

Wenn also Bamberger sagt¹⁾: „Zur Aufklärung dieser Verhältnisse bedurfte es keiner besonderen Versuche, denn die zuletzt genannten Stoffe erwiesen sich mit der von Freundler und von

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1967.

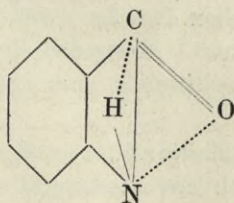
Carré dargestellten Indazolylbenzoesäure bzw. deren Laktone identisch“, so ist er damit an einer Substanz, die für die Beurteilung der Konstitution des Anthranils von höchster Wichtigkeit ist, achtlos vorübergegangen.

Beim Nacharbeiten der Bamberger'schen Angaben über die Anhydrierung von *o*-Azoxybenzaldehyd mittels Eisessig ergab sich, daß in Wirklichkeit ein Gemisch von Bisanthranil mit Indazolylbenzoesäurelaktone entsteht, aus dem durch Kristallisation sich nahezu reines Bisanthranil erhalten ließ, welches die glatte Ueberführbarkeit in Azobenzoensäure und alle anderen Eigenschaften der Substanz zeigte.

Man muß hiernach den Schluß ziehen, daß Bisanthranil auch bei der Oxydation des *o*-Azoxybenzaldehyds¹⁾ mit Eisessig und Chromsäure als Zwischenprodukt entsteht, wobei nicht Azoxy-, sondern Azobenzoensäure gebildet wird (vgl. S. 354).

Die Tatsache, daß trotz der leichten Entstehung und Stabilität der beiden Indazolylkörper doch noch Bisanthranil sowohl bei der Kondensation der *o*-Hydrazobenzoensäure und der Anthranilo-azetanthranilsäure als auch des *o*-Azoxybenzaldehyds gefaßt werden kann, spricht deutlich genug für die Bildungstendenz des Anthranillaktamringes, der also jetzt nicht nur in der Verknüpfung mit Azylen, sondern auch mit basischen und aromatischen Resten als existenzfähig, im ersten Falle sogar als sehr beständig erwiesen ist.

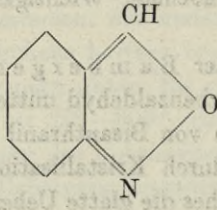
Will man auf Grund des vorliegenden Materials eine Formel für das Anthranil aufstellen, so könnte es nur eine Gleichgewichtsformel sein etwa folgender Art, worin



der Wechsel der Bindung durch die punktierten Linien angedeutet ist. Da aber diese Art der Formulierung zu Mißdeutungen Veranlassung geben kann, ist es für die gewöhnliche Symbolisierung einfacher, es bei der alten Karbonimidformel zu belassen und festzuhalten, daß die Base ein Gleichgewicht zwischen dieser und der Anthroxanformel bildet. Da-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 39, 4269.

gegen hat das von Angeli¹⁾ sowie Schröter und Eisleb²⁾ vorgeschlagene Symbol



keine Berechtigung, da es den Analogien (Isatin und Anthroxanderivate) und auch den experimentellen Tatsachen nicht gerecht wird.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1664.
²⁾ Ann. d. Chem. 367, 159.



der Wechsel der Richtung durch die punktierten Linien angedeutet ist. Die über diese Art der Verbindung zu diskutierenden Verbindungen werden keine sein für die gewöhnliche Nomenclatur einleuchtend, da die über diesen Gegenstand in der Wissenschaft zu belegen sind. Die über diesen Gegenstand zu belegen sind die Anthroxanderivate. Die über diesen Gegenstand zu belegen sind die Anthroxanderivate.

gezeigt werden. In der That ist eine Kristallisation aus verdünntem Wasser gelöst zur weiteren Reinigung. Wird die Verbindung nun unter Zusatz von Chloroform von neuem der Wasserdampfdestillation unterworfen, so geht das Anthranil als ätherisches Öl über, welches mit fettem Aether extrahiert wird und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels die Base in dem Zustande hinterläßt, wie er für das Bestimmen der Reaktionen geeignet ist. Die chemisch reine Substanz wird durch Destillation im Vakuum gewonnen.

II. Teil.

Bildungsweisen des Anthranils.

1. Einfachste Entstehungsart und Darstellungsmethode¹⁾.

o-Nitrobenzaldehyd läßt sich mit Zinkstaub und Ammoniak, Zinkstaub und Salmiak oder Zinkstaub allein, ferner durch vorsichtige Reduktion mit Zinnchlorür, glatt durch Zinn und Eisessig in Anthranil überführen.

Ein Teil o-Nitrobenzaldehyd (man kann bis 30 g gut in einer Operation reduzieren) wird in 2—3 Teilen Eisessig gelöst und gekörntes Zinn allmählich zugegeben, nachdem man zweckmäßig zunächst auf dem Wasserbade erwärmt hat; die Einwirkung erfolgt heftig, so daß sich die Flüssigkeit ohne äußere Wärmezufuhr durch allmählichen Zusatz des Metalls im Kochen erhalten läßt. Nach Beendigung der Reaktion hält man noch einige Minuten unter Wärmezufuhr im Sieden, kühlt dann ab, gießt die Flüssigkeit in einen geräumigen Kolben und neutralisiert allmählich mit konzentrierter Sodalösung, oder besser man gibt etwas Wasser und dann feste Soda hinzu, um nicht so viel Flüssigkeit zu bekommen. Beim Destillieren mit Wasserdampf geht dann die Base als leicht flüchtiges, nur in dicken Schichten schwach gelbes Öl über. Dasselbe wird mit Aether extrahiert, die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Aethers im Vakuum destilliert.

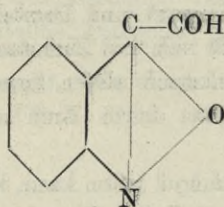
Die chemisch reine Base wird vorteilhaft in der Weise dargestellt, daß man sie durch das Doppelsalz von der Formel $C_7H_5ON + HgCl_2$ führt. Man löst das Rohanthranil in wenig Alkohol und gibt die entsprechende Menge konzentrierter, heißer, alkoholischer Sublimatlösung zu. Die Masse erstarrt alsbald zu einem Kristallbrei, welcher nach dem Erkalten abgesogen und mit Alkohol und Aether ausgewaschen wird. Die Verbindung muß den Schmelzpunkt 178—178,5° (E. Bamberger²⁾)

¹⁾ Friedländer und Henriques, Ber. d. d. chem. Ges. 15, 2105. Spätere Beobachtungen und Erfahrungen sind mit eingeflochten.

²⁾ Alle Schmelzpunktangaben E. Bambergers sind korrigiert.

zeigen, andernfalls dient eine Kristallisation aus verdünntem Weingeist zur weiteren Reinigung. Wird die Verbindung nun unter Zusatz von Chlorkalium von neuem der Wasserdampfdestillation unterworfen, so geht das Anthranil als farbloses Oel über, welches mit reinem Aether extrahiert wird und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels die Base in dem Zustande hinterläßt, wie er für das Studium der Reaktionen geeignet ist. Die ganz reine Substanz wird durch Destillation im Vakuum gewonnen. Bezüglich des Siedepunktes siehe S. 382.

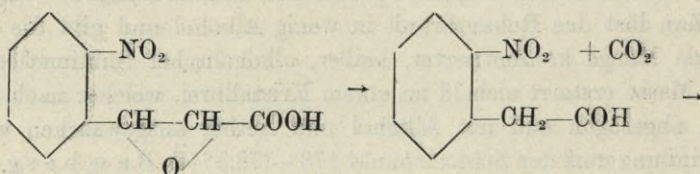
2. Anthranil bildet sich neben Anthroxanaldehyd



beim Destillieren von *o*-Nitrophenyl-oxyakrylsäure mit Wasserdampf oder besser durch Kochen mit Eisessig¹⁾.

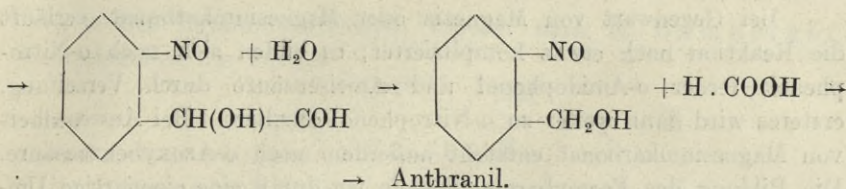
Eine Lösung von *o*-Nitrophenyl-oxyakrylsäure im gleichen Gewicht Eisessig wird einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist, dann mit Wasser verdünnt, mit Kreide neutralisiert und so lange mit Wasserdampf destilliert, bis das Uebergehende nach Zusatz von Ammoniak und Zinkstaub nicht mehr Rotfärbung zeigt. Der ätherische Auszug hinterläßt nach dem Trocknen und Abdestillieren eine mit Anthranil durchfeuchtete Kristallmasse von Anthroxanaldehyd, deren Gewicht etwa 10 % der angewandten Substanz beträgt.

Die *o*-Nitrophenyl-oxyakrylsäure reagiert unter den Versuchsbedingungen wie *o*-Nitrophenylazetaldehyd. Für die Bildung des Anthranils gibt E. B a m b e r g e r ²⁾ folgende Erklärung:

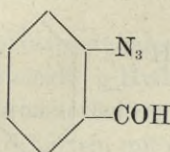


¹⁾ Schillinger und Wleügel, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2222.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1660 Anm.



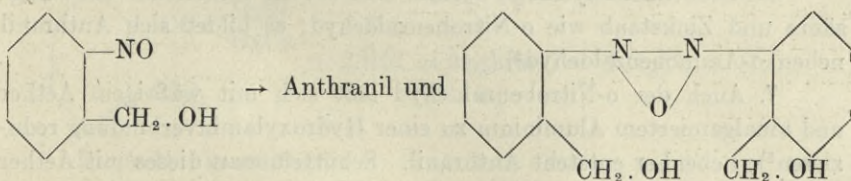
3. Azidobenzaldehyd



zerfällt bei zweistündigem Erhitzen mit 4 Teilen Wasser auf 110° oder beim halbstündigen trocknen Erhitzen auf 135°, dann 120° im wesentlichen unter Bildung von Anthranil¹⁾.

Analog verhalten sich 2,5-Dichlor-6-azidobenzaldehyd und 3,5-Dimethyl-6-azidobenzaldehyd. Ersterer wird mit Wasser durch dreistündiges Erhitzen bei 120—130°, letzterer mit der fünffachen Menge Wasser bei 110° nach einstündigem Erhitzen gespalten.

4. Aus o-Nitrosobenzylalkohol²⁾. Anthranil bildet sich zu 40 % durch Kochen des o-Nitrosobenzylalkohols mit der 70fachen Menge Wasser neben 35 % o-Azoxybenzylalkohol; auch nach 6 Monate langem Aufbewahren zeigten die Kristalle des o-Nitrosobenzylalkohols Anthranilgeruch³⁾.



5. Durch Oxydation von o-Aminobenzaldehyd. Eine Lösung des Aldehydes in der 200fachen Menge Wasser wird 2 Stunden bei 0° mit einer neutralen Sulfomono-persäurelösung (1,5 Atom aktiven Sauerstoff enthaltend) stehen gelassen, wobei die Flüssigkeit sich rotbraun färbt. Erhalten wurden aus 82 g 25 g Anthranil, 23,2 g Formyl-o-aminophenol neben anderen Substanzen⁴⁾.

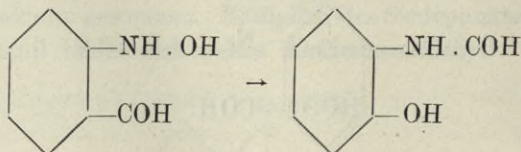
¹⁾ E. Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3875.

²⁾ E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 828, 839.

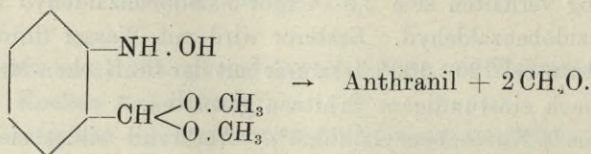
³⁾ E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2055 Anm.

⁴⁾ E. Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 829; E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2042.

Bei Gegenwart von Magnesia oder Magnesiumkarbonat verläuft die Reaktion noch etwas komplizierter; es bilden sich noch *o*-Nitrophenol, ferner *o*-Amidophenol und Ameisensäure durch Verseifung, ersteres wird dann weiter zu *o*-Nitrophenol oxydiert. Bei Anwesenheit von Magnesiumkarbonat entsteht außerdem noch *o*-Azoxybenzoesäure. Die Bildung des Formyl-aminophenols ist durch eine eigenartige Umlagerung primär entstandenen *o*-Hydroxylaminobenzaldehyds zu erklären.



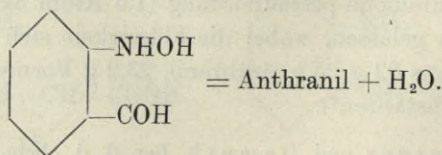
6. Anthranil bildet sich aus den wäßrigen Lösungen von *o*-Hydroxylamin-dimethyl(diäthyl)benzazetal bei Zugabe von verdünnter Salzsäure.



Die Lösungen werden erhalten durch Reduktion der Nitroverbindungen mit amalgamiertem Aluminium oder Zinkstaub und Salmiaklösung¹⁾

o-Nitrobenzdiäthylazetal verhält sich bei der Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub wie *o*-Nitrobenzaldehyd; es bildet sich Anthranil neben *o*-Aminobenzaldehyd²⁾.

7. Auch der *o*-Nitrobenzaldehyd läßt sich mit wäßrigem Aether und amalgamiertem Aluminium zu einer Hydroxylaminverbindung reduzieren³⁾; nebenher entsteht Anthranil. Schüttelt man dieses mit Aether aus und verjagt den Aether durch einen Luftstrom, so scheidet die verbleibende Lösung von *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd nach Zugabe von Salzsäure von neuem Anthranil aus.

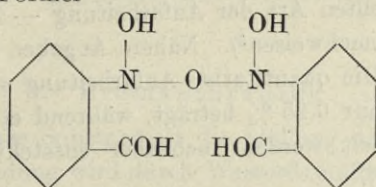


¹⁾ E. Bamberger und Elger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3652.

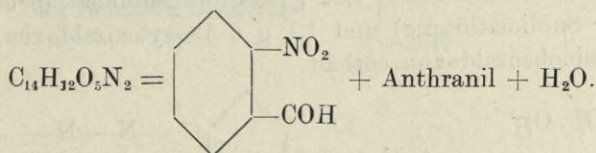
²⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1916.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3653.

8. Der Agnotobenzaldehyd, welcher nach E. Bamberger¹⁾ wahrscheinlich die Formel

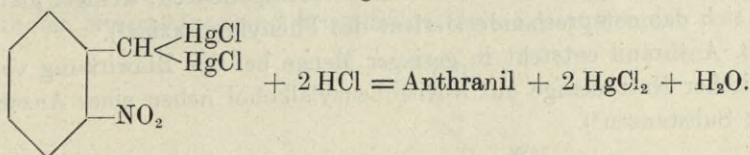


besitzt, aber wohl als Molekularverbindung von einem Molekül o-Nitrobenzaldehyd und einem Molekül o-Hydroxylaminobenzaldehyd aufzufassen ist²⁾, zerfällt bei mehrmonatlichem Stehen, schneller beim Kochen mit Wasser oder auch beim Schütteln mit doppeltnormaler Schwefelsäure, noch geschwinder — im Verlaufe weniger Minuten — durch Eisessig nach dem Schema:

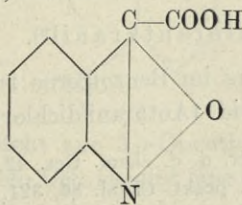


Ebenso bildet sich Anthranil bei der Reduktion von Agnotobenzaldehyd mit feuchtem Aether und Aluminiumamalgam, neben o-Aminobenzylalkohol³⁾.

9. Durch Spaltung von o-Nitrobenzal-di-mercurioxyd mittels konzentrierter Salzsäure unter Eiskühlung, wobei salzsaures Anthranil entsteht⁴⁾.



10. Anthroxansäure,



mit der 40fachen Menge Wasser 1 Stunde auf 150° erhitzt, gibt Spuren

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4256, 4262.

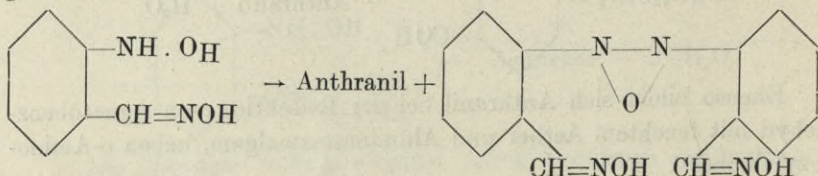
²⁾ G. Heller und Sourlis, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 373.

³⁾ E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4263.

⁴⁾ Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4214, 4222.

von Anthranil¹⁾. Die experimentellen Angaben sind aber ungenau; man kann bei der mitgeteilten Art der Aufarbeitung — Wasserdampfdestillation — nur Anilin nachweisen²⁾. Nähere Angaben erfolgten dann von Bamberger³⁾. Die quantitative Aufarbeitung ergab, daß die Ausbeute an Anthranil nur 0,25 % beträgt, während etwa 35 % Substanz in Anilin umgewandelt werden; nebenher entsteht eine Säure vom Schmelzpunkte 247^o⁴⁾.

11. Anthranil bildet sich durch Spaltung von *o*-Hydroxylamino-benzaldoxim beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure⁵⁾ oder auch beim Stehen mit verdünnter Salzsäure, neben sehr kleinen Mengen Azoxybenzaldoxim und Spuren von *o*-Aminobenzaldoxim⁶⁾. Beim Durchleiten von Luft durch 2 g *o*-Hydroxylamino-benzaldoxim, suspendiert in 40 ccm Wasser, entstanden 0,82 g Anthranilsublimat (beim Durchleiten durch Sublimatlösung) und 1,1 g *o*-Azoxybenzaldoxim, welcher Spuren *o*-Aminobenzaldoxim enthält.



12. Das Additionsprodukt von Anthranil und Hydrazin zerfällt mit verdünnten Säuren in der Kälte in die Komponenten; weniger glatt spaltet sich das entsprechende Derivat des Phenylhydrazins⁷⁾.

13. Anthranil entsteht in geringer Menge bei der Einwirkung von alkoholischer Natronlauge auf *o*-Nitrobenzylalkohol neben einer Anzahl anderer Substanzen⁸⁾.

Homologe Anthranile.

Chloranthranil⁹⁾.

Die Stellung des Chlors im Benzolkerne ist nicht bekannt. Entsteht aus Anthroxandichlorid (Anthranildichlorid) durch Kochen mit

¹⁾ E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1664.

²⁾ G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **80**, 321.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. **81**, 260.

⁴⁾ G. Heller, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **62**, 53. Ref. C. **1910**, II, 975.

⁵⁾ Buhlmann und Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3788.

⁶⁾ Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4020; **36**, 3657.

⁷⁾ Buhlmann und Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3791, 3792.

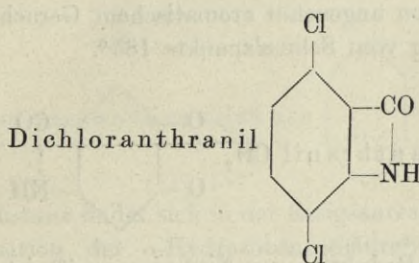
⁸⁾ P. Carré, C. r. **140**, 664.

⁹⁾ E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1704.

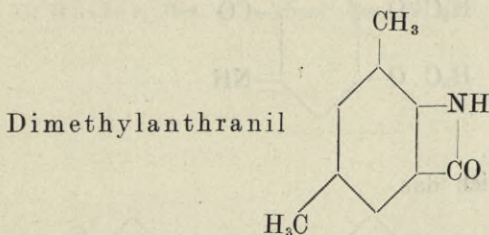
Wasser und etwas Soda. Bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 79 bis 79,5°. Gibt eine Quecksilberchloridverbindung vom Schmelzpunkte 184,5°.

Bromanthranil¹⁾.

Auch bei dieser Substanz ist die Stellung des Halogens nicht bekannt. Die Verbindung wird durch Wasserdampfdestillation aus Anthroxandibromid (Anthranildibromid) erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 88,5°.



Wurde durch Reduktion von Dichlor-o-nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig erhalten²⁾ und mit Wasserdampf isoliert. Die Verbindung bildet gelblichweiße Nadelchen vom Schmelzpunkte 96—97°; 112,5 bis 113,2° fanden Bamberger und Demuth³⁾, welche die Verbindung aus Dichlorazidobenzaldehyd darstellten. Sie löst sich in heißer verdünnter Mineralsäure und kristallisiert unverändert heraus..



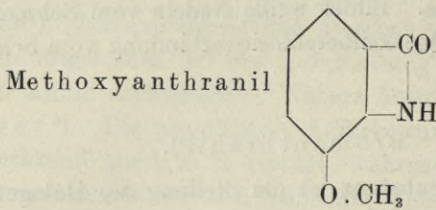
Die Substanz entsteht aus 3,5-Dimethyl-6-azido-benzaldehyd mit Wasser bei 110° und ist ein Oel; sie gibt eine in seidenglänzenden Nadeln kristallisierende Quecksilberchloridverbindung⁴⁾.

¹⁾ E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1706.

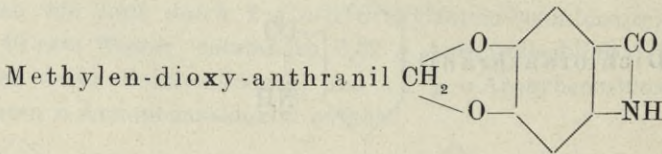
²⁾ Friedländer und Schreiber, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1384.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3876.

⁴⁾ Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3877.

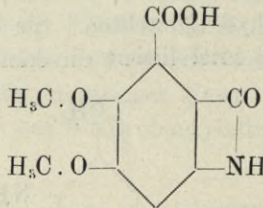


Friedländer und Schreiber¹⁾ erhielten die Verbindung aus Nitro-methoxy-benzaldehyd als ein mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtiges Oel von angenehm aromatischem Geruche. Sie gibt eine Sublimatverbindung vom Schmelzpunkte 185°.



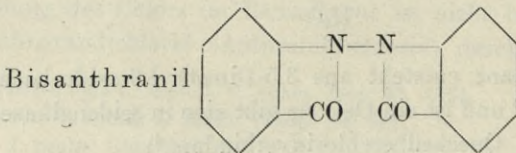
Bildet sich bei der Reduktion von Nitropiperonal²⁾, ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwierig flüchtig, zeigt den Schmelzpunkt 110,5° und bildet mit Quecksilberchlorid eine Verbindung vom Schmelzpunkte 238°.

Ferner hat die sogenannte Azo-opiansäure von Printz³⁾ nach Liebermann und Grüne⁴⁾ die Formel



Siehe ferner Elbel⁵⁾.

Hieran schließt sich das



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1385.

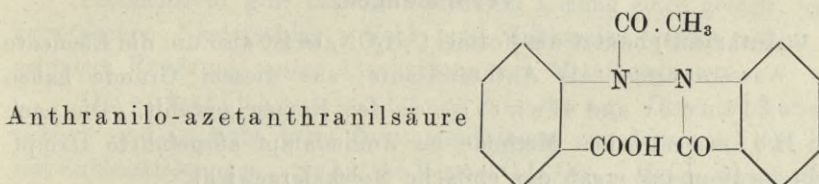
²⁾ Friedländer und Schreiber, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1385.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 24, 362.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 19, 351, 2299.

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2307.

Die Verbindung entsteht¹⁾ durch Erhitzen von *o*-Hydrazobenzoessäure mit 3—4 Teilen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade bis zur Lösung und dann noch kurze Zeit; sie kristallisiert bei Eiskühlung aus und scheidet sich aus organischen Lösungsmitteln leicht ab, z. B. aus der 80fachen Menge Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 180 bis 181°. Bisanthranil entsteht ferner beim Erwärmen von *o*-Azoxybenzaldehyd mit Eisessig²⁾. Nebenher bildet sich Indazolylbenzoessäurelaktone, was auch bei der ersten Darstellungsmethode meist der Fall ist. Bezüglich der Reaktionen siehe S. 366 ff.



Die Substanz findet sich in der Essigsäureanhydridmutterlauge von der Kondensation der *o*-Hydrazobenzoessäure³⁾ und kristallisiert aus 75%iger Essigsäure nach Zugabe von Wasser in körnigen Aggregaten vom Schmelzpunkte 197° und geht dabei in Indazolylbenzoessäurelaktone über. Durch kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid bildet sie reines Bisanthranil.

N-Benzylanthranil und N-Phenylanthranil. Siehe S. 365.

¹⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 525, 541.

²⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 527, 545.

³⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 527, 543.

III. Teil.

Eigenschaften und Reaktionen des Anthranils und verwandter Verbindungen.

Anthranil¹⁾ besitzt die Formel C_7H_5ON , es ist also um die Elemente des Wassers ärmer als Anthranilsäure; aus diesem Grunde haben Friedländer und Henriques den Namen gewählt. Die nach der Hofmannschen Methode im Anilindampf ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab das einfache Molekulargewicht.

Es ist ein farbloses, in dickeren Flüssigkeitsschichten schwach hell gelbes, leicht bewegliches Oel, welches bei -18° noch nicht erstarrt, sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwerer in heißem Wasser löst und aus letzterem beim Erkalten sich milchig ausscheidet.

Die Base besitzt einen eigentümlichen, zugleich an Pflanzenbasen und an Bittermandelöl erinnernden Geruch und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. An der Luft und am Licht färbt sie sich allmählich braun und verharzt. Trocken erhitzt, beginnt sie bei etwa $210-215^{\circ}$ zu sieden, zersetzt sich indessen dabei zum großen Teile.

Der Siedepunkt	9,0 mm	liegt bei	93,0—93,5 ^{0 2)}
„	„	11,5 „ „	94,4—94,5 ^{0 3)}
„	„	13,0 „ „	99,0—99,5 ^{0 4)}
„	„	14,5 „ „	99,2—100,0 ^{0 3)}
„	„	15,0 „ „	100,4—100,8 ^{0 3)}

Bezüglich der Molekularrefraktion siehe nachstehende Literaturangaben⁵⁾.

Anthranil besitzt nur schwach basische Eigenschaften; es ist in

¹⁾ Friedländer und Henriques, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2105.

²⁾ Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3642.

³⁾ Anschütz und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3472.

⁴⁾ E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 832.

⁵⁾ Anschütz und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3471; Brühl, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 824, 3637, 4294; O. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2465 und **38**, 200.

konzentrierten Mineralsäuren in der Kälte leicht und ohne Zersetzung löslich und wird durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Die Base bildet keine gut kristallisierenden Salze.

Salzsaures Anthranil ist eine farblose, kristallinische Masse, welche nur bei Gegenwart sehr starker Salzsäure beständig ist und beim Trocknen Salzsäure abspaltet¹⁾.

Anthranilhydrobromid entsteht beim Lösen von einem Teil Base in drei Teilen 66%iger Bromwasserstoffsäure und Abkühlen auf -20° ; es bildet Kristalle²⁾.

Platinchlorid gibt mit der salzsauren Lösung einen gelben, leicht zersetzlichen Niederschlag. Gold- und Silbersalze werden schon bei gelindem Erwärmen unter Abscheidung von Metall reduziert.

Quecksilberchloridverbindung. Diese ist charakteristisch und entsteht beim Zusammenbringen von Lösungen der Base mit Sublimatlösungen. Sie hat die Formel $C_7H_5ON + HgCl_2$, ist in heißem Alkohol und Wasser leicht löslich und wird aus verdünntem Weingeist oder Benzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei $178-178,5^{\circ}$ (E. Bamberger). Durch Wasserdampf, am besten unter Zusatz von Chlorkalium, findet Spaltung statt.

Die Verbindungen des Anthranils mit Chlorzink und Chlorkalzium sind leicht löslich, Eisenvitriol gibt in sehr verdünnten Lösungen beim Erwärmen einen feinkristallinischen, hellgelbbraunen Niederschlag.

Zinntetrachloridverbindung. Die Lösungen der Komponenten in konzentrierter Salzsäure werden zusammengegeben, worauf sich die Doppelverbindung sofort in farblosen Kristallkörnern ausscheidet. Sie ist nicht ganz schwer löslich in konzentrierter Säure und wird schon von verdünnter Salzsäure gespalten. Die Verbindung färbt sich gegen 195° rötlich und zersetzt sich bei 243° ; sie hat die Formel: $2C_7H_5ON, H_2SnCl_6$ ³⁾.

Anthranil wird beim Erhitzen mit Wasser bis 150° fast nicht verändert. Nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen von 2 g Anthranil mit 60 ccm Wasser im Rohr auf $153-156^{\circ}$ konnten noch 1,22 g Base wieder erhalten werden, Anilinbildung war nicht nachzuweisen; nach dem Erhitzen auf $158-161^{\circ}$ unter denselben Bedingungen ließen sich noch 0,55 g Anthranil wiedergewinnen, nebenher hatte sich eine Substanz vom Schmelzpunkte 245° gebildet⁴⁾.

1) Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4223.

2) E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1705.

3) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4184.

4) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **80**, 323.

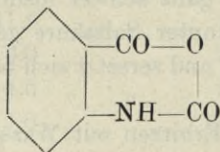
Verdünnte Natronlauge löst die Base langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen mit schwach brauner Farbe und führt sie nicht ganz glatt, unter Braunfärbung, in Anthranilsäure über. Es handelt sich also im wesentlichen um die typische Aufspaltung des Laktamringes. Für die Nebenreaktion liegt die Erklärung in der Tatsache, daß Methylanthroxin beim längeren Erhitzen mit Alkali unter Reduktion in Aminoazetophenon übergeführt wird (E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1668). Offenbar reagiert also das Anthranil mit Natronlauge teilweise in der Anthroxanform; es bildet sich o-Aminobenzaldehyd, der unter den Versuchsbedingungen natürlich verharzt. Ammoniak wirkt in gleichem Sinne erst bei 120°.

Die umgekehrte Reaktion, die Bildung von Anthranil aus Anthranilsäure ist bisher nicht gelungen¹⁾. Wie E. Erdmann²⁾ bemerkt, findet dieser Fall sein Analogon in der 1-Naphtol-8-sulfosäure, welche leicht aus ihrem Anhydrid erhältlich ist, aber der umgekehrten Reaktion nicht unterliegt.

Bei der Reduktion von Anthranil mit Zink und Salzsäure entsteht neben amorphen Kondensationsprodukten o-Aminobenzylalkohol.

Durch Reduktion mit Eisenvitriol und Ammoniak bildet sich glatt o-Aminobenzaldehyd, welcher so mit Sicherheit rein und kristallisiert erhalten werden kann³⁾.

Durch Erhitzen von Anthranil mit Chlorkohlensäureester im Rohr auf 120—140° bildet sich in einer Ausbeute von 60 % der angewandten Base Isatosäure⁴⁾.



Einfacher vollzieht sich dieselbe Reaktion durch Erhitzen in hochsiedendem Ligroin⁵⁾. Man muß der Umsetzung die Laktamformel zugrunde legen und annehmen, daß unter Aufspaltung des Moleküls CO₂ sich addiert. Einigermaßen analog ist die bekannte Bildung derselben Sub-

¹⁾ Anschütz, Schmidt, Greiffenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3476.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2162; Ann. d. Chem. **247**, 344.

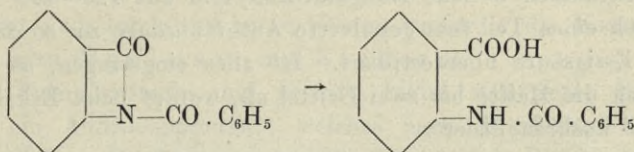
³⁾ Friedländer, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 2572.

⁴⁾ Friedländer und Wieügel, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2227.

⁵⁾ G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 170.

stanz durch Oxydation von Isatin nach Kolbe, wobei sich ebenfalls der Ring öffnen muß.

Erwärmt man die Base mit Benzoylchlorid, so entsteht Benzoylanthranil, welches durch Erhitzen mit Alkali in Benzoylanthranilsäure übergeht.



Letztere kann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid¹⁾ oder durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure²⁾ auf dem Wasserbade in Benzoylanthranil zurückverwandelt werden.

Benzoylanthranil bildet sich auch, neben Benzoylanthranilsäure, bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anthranilsäure in Pyridinlösung²⁾, ferner bei der Destillation von Benzoylanthranilsäure³⁾. Unter 16 mm Druck geht es bei 230° über.

Bei Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid auf die Pyridinlösung von Anthranil bei -10° entstehen 10% der angewandten Base an Benzoylanthranil⁴⁾.

Nach einstündigem Erwärmen der Base in 5 Teilen Pyridin mit einem Molekül Benzoylchlorid auf dem Wasserbade finden sich 75% Anthranil als Benzoylanthranil wieder⁵⁾.

Aus der Base erhält man quantitativ Benzoylanthranil durch Erhitzen mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid auf 145—150°⁵⁾. Bezüglich der Schwierigkeit der Reaktion siehe S. 337.

Azetanthranil wurde zuerst durch Erhitzen des sauren Karboxy-anthranilsäureäthylesters mit Essigsäureanhydrid erhalten⁶⁾. Siedepunkt 13 mm 148—149°, 11 mm 143°. Schmelzpunkt 79—80° (80—81°, Anschütz). Die Verbindung geht sehr leicht in Azetanthranilsäure über.

Es entsteht ferner durch 1½stündiges Erhitzen von Anthranil mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluß oder mit Essigameisensäureanhydrid

¹⁾ Angeli und Angelico, Gazz. chim. ital. **30**, 268.

²⁾ G. Heller und Fiebelmann, Ann. d. Chem. **324**, 134.

³⁾ Anschütz, Schmidt und Greiffenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3483.

⁴⁾ G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 153 Anm., 167.

⁵⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2763, 2766.

⁶⁾ Bredt und Hof, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 29.

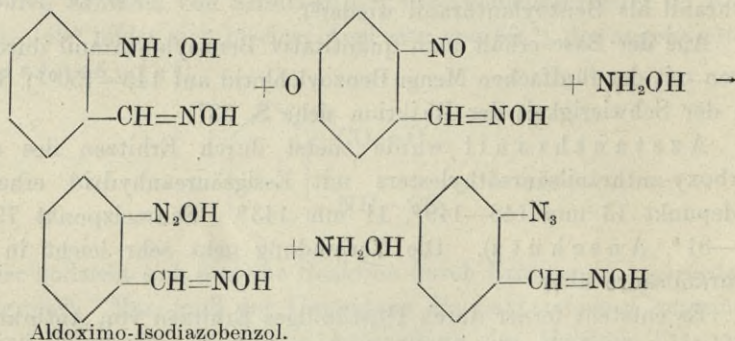
bei 100° und fraktionierter Destillation unter vermindertem Druck. In ähnlicher Weise kann es auch aus Azetantranilsäure nach 2stündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Destillation im Vakuum oder durch Destillation der Azetantranilsäure im Vakuum für sich gewonnen werden¹⁾.

Nach B o g e r t, G o r t n e r und A m e n d ²⁾ erhitzt man in einem Fraktionierkolben 3 Teile Essigsäureanhydrid auf 120—130° und gibt allmählich einen Teil fein gepulverte Anthranilsäure zu, so daß die gebildete Essigsäure überdestilliert. Ist alles eingetragen, so destilliert man noch die Hälfte bis zwei Drittel ab, worauf beim Erkalten Azetantranil auskristallisiert.

Ueber weitere Azylantranile siehe S. 402.

Anthranil reagiert nicht mit Blausäure³⁾. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Anthranil und Hydroxylamin entsteht o - A m i n o b e n z a l d o x i m ⁴⁾.

Beim Zugeben der beiden Substanzen in der Kälte entsteht dagegen o - H y d r o x y l a m i n o b e n z a l d o x i m vom Schmelzpunkte 114 bis 115°, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder quantitativ Anthranil abspaltet (B u h l m a n n und E i n h o r n). Bei der gleichen Reaktion wurden ferner in geringer Menge o-Aminobenzaldoxim, o-Nitrobenzaldoxim, o-Azoxybenzaldoxim, Benzaldoxim⁵⁾ und o-Azidobenzaldoxim isoliert⁶⁾. Die Bildung dieser letzteren Verbindung nimmt nach einer eingehenden Untersuchung E. B a m b e r g e r s ⁷⁾ folgenden Verlauf:



¹⁾ Anschütz und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3473.

²⁾ Am. Soc. **33**, 951.

³⁾ G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 171.

⁴⁾ Buhlmann und Einhorn, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3788.

⁵⁾ Ueber eine analoge Reaktion, die Spuren Azetophenon liefert, siehe E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 542, 552.

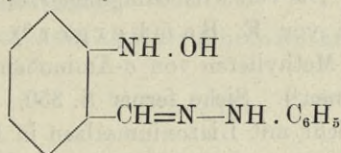
⁶⁾ Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4024.

⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4264.

Eine alkoholisch, wäßrige Anthranillösung, mit Hydroxylamin und Kali versetzt, gibt beim Luftdurchleiten in der Hauptsache o-Nitrobenzaloxim neben o-Aminobenzaloxim¹⁾.

Anthranil gibt mit Hydrazin bei kurzem Erhitzen in alkoholischer Lösung ein Additionsprodukt, welches in gelben Blättern kristallisiert und durch verdünnte Säuren wieder in die Komponenten gespalten wird (Buhlmann und Einhorn).

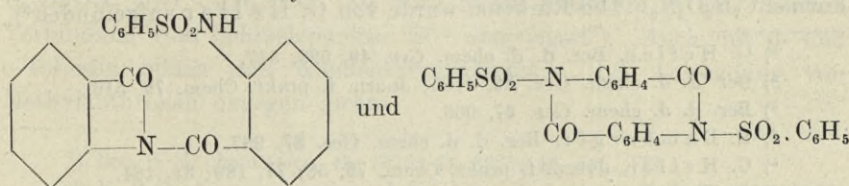
Mit Phenylhydrazin und Eisessig bildet sich unter Erwärmen ebenfalls ein Additionsprodukt, welches nach E. Bamberger²⁾ wahrscheinlich o-Hydroxylamino-benzaldehydrazon ist.



Die Substanz zersetzt sich bei 163° (158,5—159°³⁾. Ihre Spaltung mit verdünnter Säure erfolgt nicht glatt. Durch Kochen mit Eisessig oder durch trockene Destillation geht die Verbindung in o-Aminobenzaldehyd-phenylhydrazon über. Beim Stehen von Anthranil mit Phenylhydrazin unverdünnt oder in wäßriger Lösung in der Kälte bildet sich o-Aminobenzaldehyd-phenylhydrazon⁴⁾. Siehe die Erklärung S. 350.

Durch einstündiges Erhitzen der Base mit Benzolsulfochlorid auf 150° bildet sich Benzolsulfodianthranil vom Schmelzpunkte 211—212°⁵⁾. Die Verbindung ist auf anderem Wege von Schröter erhalten worden⁶⁾ und ist nunmehr als o-Benzolsulfamino-benzoylanthranil zu bezeichnen.

Bei Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Anthranilsäure in Pyridinlösung bei niedriger Temperatur bildet sich ein Gemenge von o-Benzolsulfamino-benzoylanthranil und Dibenzolsulfodianthranilid



¹⁾ Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4028.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3321 Anm. ³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4264.

⁴⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4182, 4184.

⁵⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4184.

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1620, 2628; Ann. d. Chem. **367**, 134.

Die Menge des ersteren ist viermal so groß als die des letzteren¹⁾. Statt des erwarteten Benzolsulfoanthranils entstehen also zwei Ausweichformen.

Wird Anthranil mit der dreifachen Menge Dimethylsulfat 4—5 Tage stehen gelassen, bis eine mit der doppelten Menge Wasser versetzte Probe nach der Zerstörung des Dimethylsulfats klar bleibt, so läßt sich nach Neutralisieren mit Natriumkarbonat durch Wasserdampf ein Oel abdestillieren, welches ein Gemisch von *o*-Methyl-aminobenzaldehyd, *o*-Dimethyl-aminobenzaldehyd, und geringen Mengen *o*-Aminobenzaldehyd ist. Ferner bilden sich wenig höhere Methylierungsprodukte. Die Versuchsbedingungen rühren von G. Heller²⁾ her, die Interpretation von E. Bamberger³⁾. Beide Substanzen lassen sich auch durch Methylieren von *o*-Aminobenzaldehyd nach derselben Methode gewinnen⁴⁾. Siehe ferner S. 350.

Anthranil tritt nicht mit Diazoniumsalzen in Reaktion.

Bei Anthranil wurde zum ersten Male die Tatsache konstatiert, daß eine sodaalkalische Lösung von Benzoldiazoniumchlorid beim Stehen mit Hydroxylionen in geringer Konzentration, die hier durch die Lösung der Anthranilbase geliefert werden, Phenoltrisa-zobenzol gibt⁵⁾.

Durch Oxydation von Anthranil mit Kaliumbichromat und verdünnter Salpetersäure bei 75° bildet sich *o*-Azoxybenzoesäure in Menge von 40 % des angewandten Anthranils⁶⁾. Siehe S. 352.

Diese Säure ist auch in geringer Menge bei der Oxydation von *o*-Aminobenzaldehyd mit Sulfomonopersäure erhalten worden, wobei vorwiegend Anthranil gebildet wird⁷⁾.

Durch Oxydation der Base mit 2*n* Schwefelsäure und Kaliumpermanganat bei 0° entsteht *o*-Nitrosobenzaldehyd; bei Anwendung von mehr Oxydationsmittel bildet sich *o*-Nitrobenzaldehyd⁸⁾.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf Anthranil in 23%iger Salzsäure bei —15° bildet sich eine kristallisierte Substanz von der Formel $C_7H_6O_3N_2$. Die Reaktion wurde von G. Heller aufgefunden⁹⁾.

1) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 529, 547.

2) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4185; Journ. f. prakt. Chem. **70**, 516.

3) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 966.

4) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 987.

5) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **76**, 58; **77**, 189; **81**, 184.

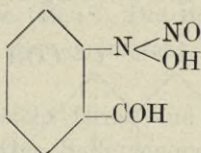
6) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 160, 164.

7) E. Bamberger und Demuth, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 829; E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2042.

8) E. Bamberger und Fodor, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3333, 3334.

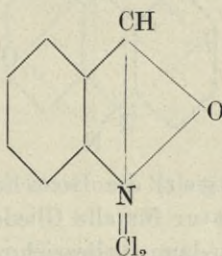
9) Journ. f. prakt. Chem. **77**, 161, 168.

Nach E. Bamberger und Lublin¹⁾ ist die Verbindung Aldehydo-*o*-nitroso-phenylhydroxylamin,



welches gut kristallisierte Metallsalze bildet. Nebenher entstehen *o*-Aldehydo-phenyldiazoniumsalze, *o*-Aldehydophenylnitramin (vielleicht sekundär), *o*-Nitrosobenzaldehyd und andere Substanzen.

Nitrit und rauchende Salzsäure führen Anthranil in Anthroxandichlorid



über; ferner bilden sich *o*-Aldehydophenyldiazoniumchlorid und andere Stoffe²⁾. Vgl. S. 356.

Das Dichlorid bildet sich auch beim Einleiten von Chlor in Anthranil und konzentrierte Salzsäure bei -18° ³⁾. Unbeständiger ist das in ähnlicher Weise entstehende Anthroxandibromid⁴⁾.

Aus 2 Mol. Anthranil und 1 Mol. Anilin entsteht in alkoholisch-essigsaurer Lösung bei mehrtägigem Stehen eine in gelben Nadeln kristallisierende Substanz vom Schmelzpunkte 172° und der Formel $C_{20}H_{15}ON_3$ oder $C_{20}H_{17}ON_3$. Sie wird durch Salzsäure in eine farblose Verbindung vom Schmelzpunkte 280° umgelagert⁵⁾. Auch mit *p*- und *o*-Toluidin bilden sich Kondensationsprodukte, bei Anwendung von Methylanthrochan dagegen nicht.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1676; **43**, 3325; **48**, 545, 573.

²⁾ E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1687, 1703.

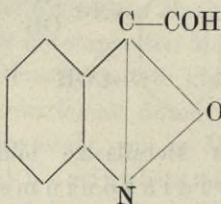
³⁾ E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1701.

⁴⁾ E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1704.

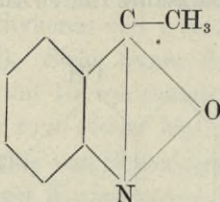
⁵⁾ Buhlmann, Inaug.-Diss. München 1902; G. Heller, Ber. d. Kgl.

Anthroxanderivate.

Von Schillinger und Wleügel¹⁾ wurde eine Verbindung von der Formel

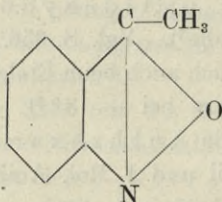


erhalten, welche sie Anthroxaldehyd nannten. Infolgedessen hat G. Heller²⁾ zunächst für das Methylanthranil von der Formel



(Camps, E. Bamberger) die Bezeichnung Methylanthroxan gewählt und diese Nomenklatur für alle Glieder der Reihe angenommen. E. Bamberger³⁾ schlug dann die Bezeichnung als Isoxazolderivate vor.

Methylanthroxan (Methylanthranil, Iz-Methyl-benz-β,γ-isoxazol).



Die Verbindung entsteht durch Reduktion von o-Nitroazetophenon⁴⁾. 10 g desselben werden mit 30 ccm Wasser, 10 ccm 2-n-Salmiaklösung und 16 g Zinkstaub reduziert und mit Aether extrahiert; sein Rückstand wird mit Wasserdampf destilliert und über die Sublimatverbindung gereinigt. Man kann auch in derselben Weise, wie beim o-Nitrobenzaldehyd, mit Zinn und Eisessig reduzieren⁵⁾. Siedepunkt 10 mm

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2222.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4184.

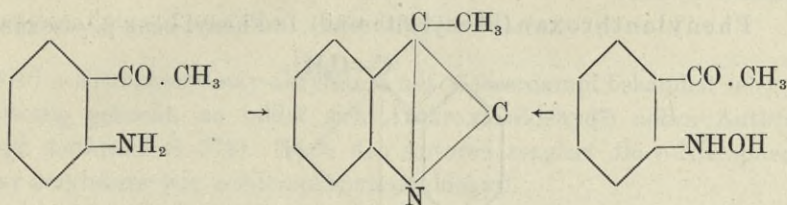
³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1674.

⁴⁾ R. Camps, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3232; Arch. f. Pharm. **240**, 423; E. Bamberger und Elger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1611.

⁵⁾ E. Bamberger und Elger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1619.

110,5—111°. Die Verbindung erstarrt im Kältegemisch. Die Sublimatverbindung hat die Formel $C_8H_7ON + 1,5 HgCl_2$ und bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 169,5°. Die Base lagert sich durch Ueberhitzen in Indoxyl um, und daraus entsteht Indigo (C a m p s, E. B a m b e r g e r).

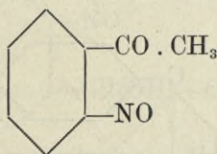
Methylanthroxin entsteht ferner aus o-Aminoazetophenon durch Oxydation mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung bei 0° neben anderen Substanzen¹⁾, sowie aus einer Lösung von o-Hydroxylaminoazetophenon, welche bei der Reduktion von o-Nitroazetophenon mit Wasser und amalgamiertem Aluminium gewonnen wird, durch Zugabe von verdünnter Säure²⁾.



Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht Methylanthroxin in o-Aminoazetophenon über (C a m p s).

Die Base reagiert im Gegensatz zu Anthranil bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Anilin³⁾.

Durch Oxydation von Methylanthroxin mit Kaliumbichromat und einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure bei 40—45° entsteht o-Nitrosoazetophenon⁴⁾ mit dem Schmelzpunkte 128—129°.



Nach halbstündigem Kochen der Base mit der 40fachen Menge 7%iger Natronlauge konnten 40% Base unverändert zurückgewonnen werden; ferner hatten sich 34% o-Aminoazetophenon gebildet⁵⁾.

¹⁾ E. B a m b e r g e r und E l g e r, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3646, 3649.

²⁾ E. B a m b e r g e r und E l g e r, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3654.

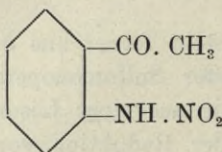
³⁾ G. H e l l e r, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. **62**, 53.

⁴⁾ G. H e l l e r, Journ. f. prakt. Chem. **77**, 160, 165.

⁵⁾ E. B a m b e r g e r, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1668.

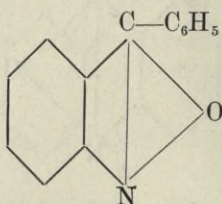
Durch 8—10tägiges Stehen von Methylanthrocan mit Dimethylsulfat bildet sich das Salz einer Ammoniumbase¹⁾.

Die Base liefert in 14%iger Schwefelsäure auf Zugabe von Natriumnitrit unter Eiskühlung o-Azetophenylnitramin,



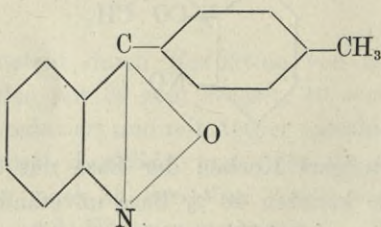
neben Diazoniumsalz, Azetophenon u. a.²⁾. Siehe auch Methylanthrocan-dichlorid S. 398.

Phenylanthrocan (Phenylanthranil), Iz-Phenyl-benz- β,γ -isoxazol.



Die Verbindung entsteht durch Reduktion von o-Nitrobenzophenon und zeigt den Schmelzpunkt 52—53°³⁾. Sie bildet sich ferner aus o-Aminobenzophenon durch Oxydation mit schwefelsaurer Sulfomonopersäurelösung; die neutralisierte Lösung hatte nicht diesen Effekt⁴⁾. Auch entsteht die Substanz aus o-Nitrobenzaldehyd, Benzol und konzentrierter Schwefelsäure⁵⁾.

p-Tolylanthrocan (p-Tolylanthranil), Iz-p-Tolyl-benz- β,γ -isoxazol,



1) G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. 77, 170.

2) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 537.

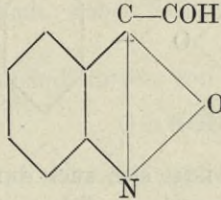
3) E. Bamberger und Lindberg, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1615; 42, 1723.

4) E. Bamberger und Lindberg, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3650.

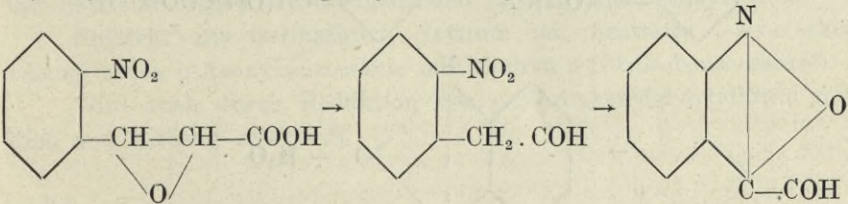
5) Kliegl, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1849.

Entsteht aus o-Nitrobenzaldehyd, Toluol und konzentrierter Schwefelsäure neben o-Nitrophenyl-p-tolylketon, besser aus o-Nitrophenyl-p-tolylketon mit Zinn und Eisessig. Gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 95,5°. Gibt eine schwach gelbe Quecksilberchloriddoppelverbindung von normaler Zusammensetzung¹⁾.

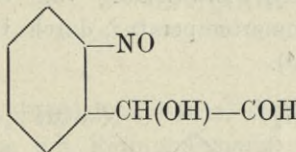
Anthroxanaldehyd (Iz-Aldehydo-benz-β,γ-isoxazol)



Wird o-Nitrophenyl-oxy-akrylsäure mit Wasserdampf behandelt oder mit Eisessig gekocht, so bildet sich Anthroxanaldehyd²⁾ neben Anthranil (vgl. Anthranil S. 374). Nach den Autoren reagiert die o-Nitrophenyl-oxy-acrylsäure wie o-Nitrophenylazetaldehyd.



E. B a m b e r g e r schiebt hier das nicht nachgewiesene Zwischenprodukt



ein³⁾. Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die wäßrige Lösung bildet sich Anthroxanaloxim (siehe auch Homoanthroxansäure S. 396). Der Anthroxanaldehyd geht beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade in Isatin über⁴⁾.

Anthroxansäure (Iz-Karboxy-benz-β,γ-isoxazol). Die Verbindung entsteht durch Oxydation des Anthroxanaldehydes mit Silberoxyd oder

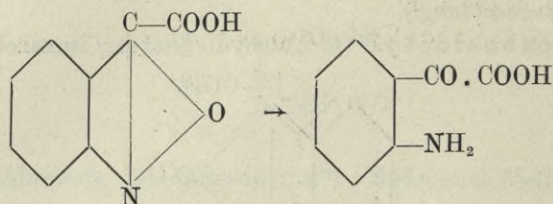
1) Kliegl, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1846, 1848.

2) Schillinger und Wleügel, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 2222.

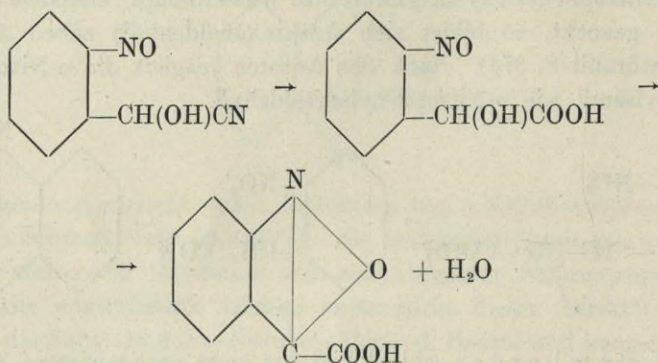
3) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1660 Anm.

4) G. Heller, Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 62, 56.

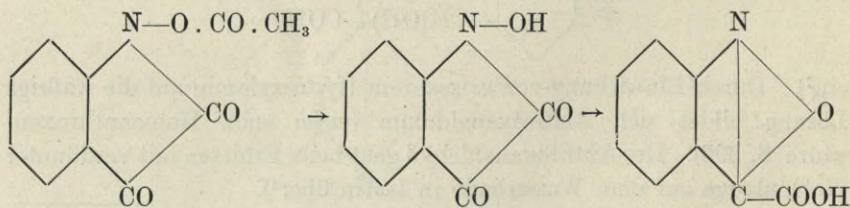
Kaliumpermanganat und bildet farblose Nadeln aus heißem Wasser vom Schmelzpunkte 190—191°, 196° Reibert, 197,5° E. Bamberger und Lindberg, 200° Heller¹⁾. Sie wird von Ammoniak und Eisenvitriol zu Isatinsäure reduziert²⁾.



Die Anthroxansäure bildet sich auch durch Kochen von o-Nitrosomandelsäurenitril mit konzentrierter Salzsäure oder Natronlauge³⁾.



Sie entsteht ferner durch Einwirkung von verdünntem Alkali aus N-Azetoxyisatin bei Zimmertemperatur, durch Umlagerung des primär gebildeten N-Oxyisatins⁴⁾.



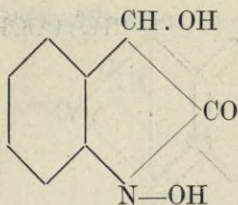
Hierher gehört auch die Bildung aus N-Oxydioxindol

¹⁾ Der Schmelzpunkt ist sehr von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig.

²⁾ Schillinger und Wleügel, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2224.

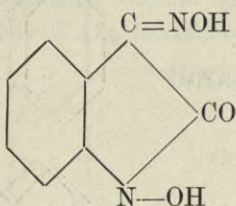
³⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2341, 2344.

⁴⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2343, 2345.



durch Einwirkung von Alkali, wobei N-Oxyisatin als Zwischenprodukt anzunehmen ist¹⁾.

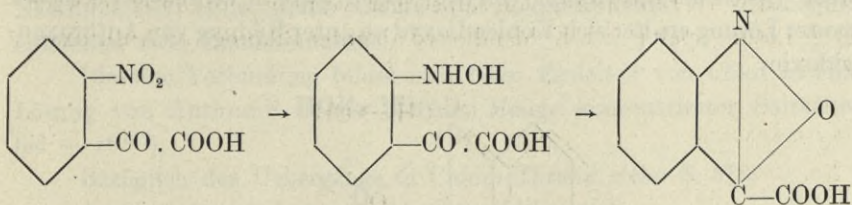
Bildet sich ferner durch Erhitzen von N-Oxy-isatoxim



mit Salzsäure, was der vorhergehenden Bildungsweise entspricht²⁾.

Entsteht aus isatinsaurem Natrium mit neutraler Caroscher Lösung neben o-Azoxybenzoesäure und Spuren o-Nitrosobenzoesäure³⁾.

Wird auch durch Reduktion von o-Nitrophenylglyoxylsäure mit Zinn und Eisessig erhalten⁴⁾.



Aus reiner o-Nitrophenylglyoxylsäure, die sich aus o-Nitromandelsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat herstellen läßt, kann man Anthroxansäure auch in mäßiger Ausbeute durch Reduktion mittels Zinkstaub und Essigsäure, bedeutend besser aber mit Zinkstaub und Ammoniak erhalten⁵⁾.

Homo-anthroxansäure.

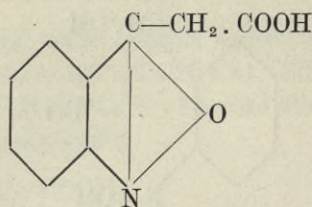
1) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 473, 474.

2) Reißert, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3931.

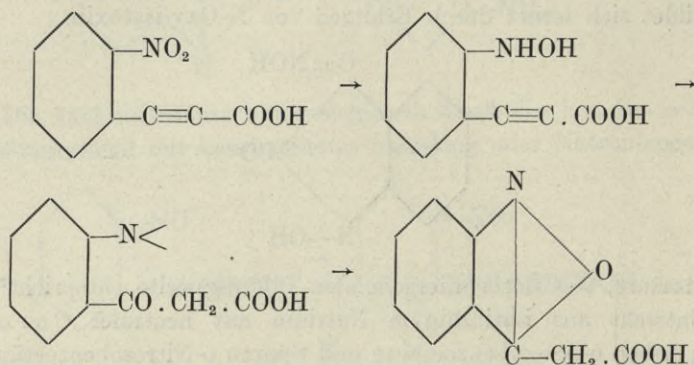
3) E. Bamberger und Lindberg, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 122.

4) E. Bamberger und Lindberg, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 126.

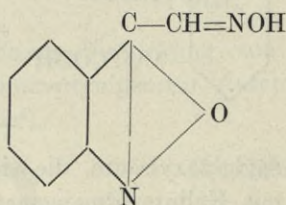
5) G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2418.



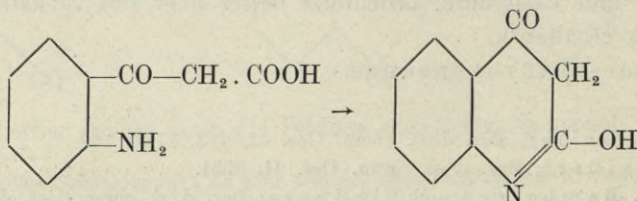
Die Verbindung entsteht durch Reduktion von *o*-Nitrophenyl-propioisäure mit Zinkstaub und Ammoniak und zeigt den Schmelzpunkt 108° ¹⁾.



Sie spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab und geht in Methylanthroxan über. Auch bei Einwirkung von salpetriger Säure in verdünnter schwach saurer Lösung spaltet sich Kohlendioxyd ab unter Bildung von Anthroxanaldoxim

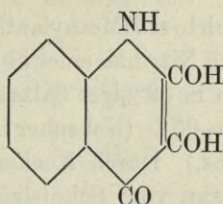


Durch Reduktion bildet sich γ -Ketoalkohol



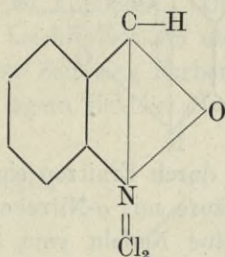
¹⁾ G. Heller und W. Tischner, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4555.

Beim Erhitzen mit Säuren lagert sie sich in ein Trioxychinolin von der Formel



um. Diese Tatsache ist deshalb bemerkenswert, weil sie zeigt, daß der Seitenkette hier ein bestimmender Einfluß zukommt.

Anthroxandichlorid (Anthranildichlorid)

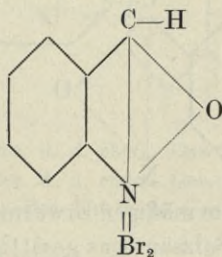


Entsteht durch Lösen von 2,3 g Anthranil in 30 ccm 39%iger Salzsäure, Abkühlen auf -16 bis -18° und Einrühren von 1,4 g fein gepulvertem Natriumnitrit; bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 77° . Nebenher entstehen zwei Diazoniumsalze.

Dieselbe Verbindung bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Anthranil in der 6fachen Menge konzentrierter Salzsäure bei -18° 1).

Bezüglich des Uebergangs in Chloranthranil siehe S. 378.

Anthroxandibromid (Anthranildibromid)



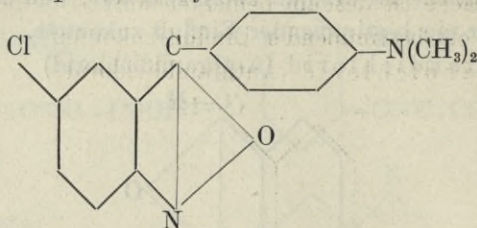
Löst man 1 g Anthranil in 3 g 66%iger Bromwasserstoffsäure von -10° und versetzt mit 1,5 g Brom in 1,5 g Bromwasserstoffsäure, so scheiden

1) E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1705.

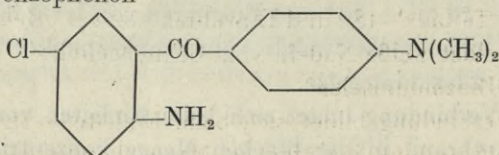
sich glänzende, helle Kristalle ab, die sehr unbeständig sind¹⁾. Siehe ferner S. 379.

Methylanthroxandichlorid (Methylanthranildichlorid). Entsteht durch Zugabe von gepulvertem Nitrit zu einer in Kältemischung gekühlten Lösung von Methylanthroxan in 39%iger Salzsäure oder durch Einleiten von Chlor. Schmelzpunkt 92—95°. (Nebenher bildet sich das Diazoniumsalz des o-Aminoazetophenons.) Durch Kochen mit Wasser bildet sich ein Monochlor-methylanthroxan vom Schmelzpunkte 97,5—98°²⁾.

Bz-5-Chlor-p-dimethylamino-anthroxan

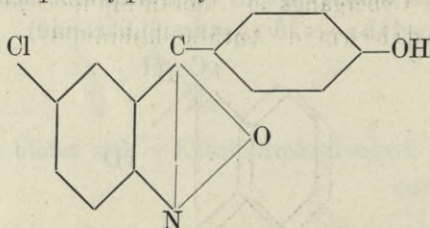


Diese Verbindung entsteht durch Erhitzen einer Lösung von Dimethylanilin in rauchender Salzsäure mit o-Nitrobenzaldehyd auf 110—115°. Bildet gelbe bis rötlichgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 162—163°. Wird durch Zinkstaub und Essigsäure leicht in 2-Amino-5-chlor-10-dimethylamino-benzophenon



übergeführt³⁾.

Bz-5-Chlor-p-oxyphenyl-anthroxan



Die Substanz bildet sich beim mäßigen Erwärmen von o-Nitrobenzaldehyd, gelöst in Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, mit Phenol⁴⁾. Gelbe

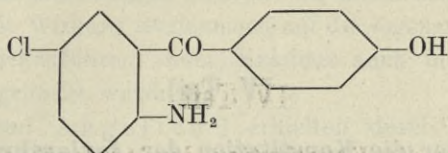
¹⁾ E. Bamberger und Lublin, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1705.

²⁾ E. Bamberger und Elger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1613, 1621.

³⁾ Zincke und Prenntzell, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4116.

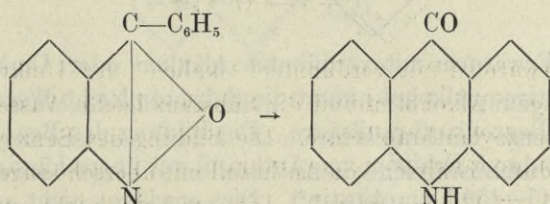
⁴⁾ Zincke und Siebert, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1930.

Nadeln vom Schmelzpunkte 241°. Die Verbindung addiert leicht zwei Atome Wasserstoff unter Bildung von 2-Amino-5-chlor-10-oxybenzophenon

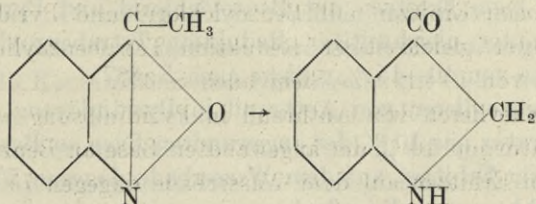


Als Gruppenreaktion zeigen die Anthroxanverbindungen die Eigenschaft in mineral-saurer Lösung auf Zusatz von Nitrit in Diazoniumverbindungen (oder in Nitramine¹⁾) überzugehen und infolgedessen mit alkalischem α -Naphtholat zu kuppeln²⁾. Die Reaktion tritt nicht in allen Fällen mit gleicher Leichtigkeit ein und bleibt manchmal soweit aus, daß erst nach längerer Zeit eine Farbenreaktion eintritt³⁾.

Die Arylanthroxane lagern sich bei dieser Reaktion in erheblicher Menge in Akridone um³⁾.



Diese Reaktion findet auch in der Hitze statt, wie Kliegl für Phenylanthroxan und homologe Substanzen fand⁴⁾. Sie ist in Analogie zu setzen zu dem Uebergang von Methylanthroxan in Indoxyl⁵⁾.



1) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 538.

2) E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1707.

3) Siehe dazu G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4557; E. Bamberger, Journ. f. prakt. Chem. 81, 264.

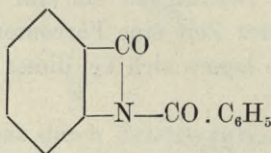
4) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 591.

5) Bamberger und Elger, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1624.

IV. Teil.

Ueber die Konstitution der Azylanthranile.

Bezüglich der Konstitution der Azylanthranile gingen die Ansichten bisher auseinander. Friedländer und Wleügel¹⁾ beobachteten, daß Anthranil mit Benzoylchlorid beim Erwärmen reagiert, und sie erteilten dem erhaltenen Benzoylanthranil folgende Formel:



Durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien oder Umkristallisieren aus wasserhaltigem Alkohol nimmt die Substanz leicht Wasser auf unter Bildung von Benzoylanthranilsäure. Die Bildung des Benzoylanthranils wird aber erst durch Erhitzen von Anthranil mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 145—150° quantitativ²⁾. Dies erscheint nicht auffallend, da gleichzeitig gezeigt werden konnte, daß in ähnlicher Weise Isatin und Indigo nur schwer azylierbar sind³⁾. Isatin reagiert erst bei 150—170°, wobei neben harzigen Substanzen 10—15% N-Benzoylisatin entstehen, Indigo liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Pyridin auf dem Wasserbade unter gleichzeitiger Reduktion Tetrabenzoylindigweiß in einer Ausbeute von 10—15%. Siehe auch S. 337.

Beim Benzoylieren von Anthranil in Pyridinlösung wird bei niedriger Temperatur nur 10% der angewandten Base an Benzoylanthranil erhalten⁴⁾, beim Erhitzen auf dem Wasserbade dagegen 75%²⁾.

G. Heller und Fießelmann zeigten ferner, daß dieselbe Azyilverbindung auch entsteht, wenn man Anthranilsäure in Pyridinlösung benzoyliert⁵⁾; nebenbei bildet sich immer Benzoylanthranilsäure

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2229.

²⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2766.

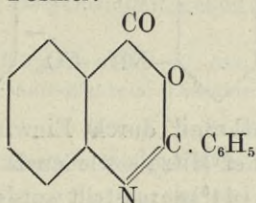
³⁾ G. Heller, Journ. f. prakt. Chem. (2) **77**, 153, 167.

⁴⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2762; siehe auch H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4801 Anm.

⁵⁾ Ann. d. Chem. **324**, 134.

in ungefähr gleicher Menge, und ein geringer Wassergehalt des Pyridins, so daß es nicht mehr zur Abscheidung von salzsaurem Pyridin kommt, ändert nicht viel an dem Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodukte. Die ringschließende Wirkung ist demnach auf die sogenannte „Reaktionsschwingung“ zurückzuführen, deren Existenz auch in anderen Fällen dargelegt und begründet wurde¹⁾.

Angeli und Angelico²⁾ erhielten durch Oxydation von β -Nitrosophenylindol in alkalischer Lösung Benzoylanthranilsäure und fanden, daß diese durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Benzoylanthranil übergeht, was auch durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bewerkstelligt werden kann³⁾. Sie gaben dem Anhydrid die folgende Formel:



(sogenannte Metoxazonform, nach Richter Phenyl-3-oxo-1-benzoxazin 2,4), welches von einer tautomeren Formel der Benzoylanthranilsäure herzuleiten wäre, ohne aber einen experimentellen Beweis beizufügen.

Aehnlich der Benzoylanthranilsäure geht die Benzoylisatinsäure nach der Beobachtung von Schotten⁴⁾ beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Benzoylisatin über. Nun ist aber für die Azylisatine die gebräuchliche Formel so sicher bewiesen, daß sie einer weiteren Diskussion nicht bedarf⁵⁾. Außerdem würde eine Metoxazongruppierung in diesem Falle die Kombination eines Benzolkerns mit einem siebengliedrigen Ring bedeuten, welche durchaus unwahrscheinlich ist.

Ein Konstitutionsbeweis ist auch nicht in der von E. v. Meyer⁶⁾ gefundenen Darstellungsmethode des Benzoylanthranils durch Erhitzen von Isatosäure mit Benzoylchlorid enthalten und ebensowenig in der von Anschütz, Schmidt und Greiffenberg⁷⁾ gegebenen

¹⁾ Ann. d. Chem. **332**, 286.

²⁾ Gazz. chim. ital. **30**, II, 268; C. **1900**, II, 1080.

³⁾ Ann. d. Chem. **324**, 134.

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 774.

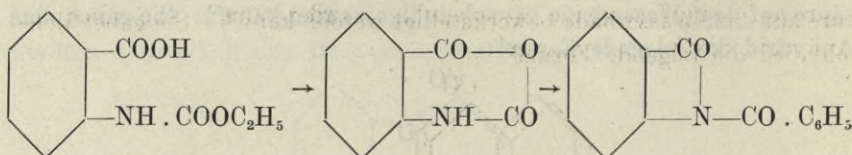
⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2574 Anm.

⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) **30**, 486; **33**, 19.

⁷⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3483.

Darstellung durch Destillation des Einwirkungsproduktes von Benzoylchlorid auf Anthranilsäure unter vermindertem Druck, und schließlich auch nicht in der Bildung aus Anthranilsäure und Benzanilidimidchlorid nach O. Mumm und Hesse¹⁾.

Azetantranil ist zuerst von Bredt und Hof²⁾ erhalten worden, und zwar durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den sauren Karboxyanthranilsäureäthylester unter Rückfluß. Die Reaktion ist analog der Bildungsweise des Benzoylanthranils nach E. v. Meyer, da bei Anwendung von Azetylchlorid und Wasserbadtemperatur Isato-säure als Zwischenprodukt entsteht.



Es ist ferner Azetantranil durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anthranil in der Hitze sowie auch auf Azetantranilsäure von Anschütz und Schmidt³⁾ dargestellt worden; Bogert, Gortner und Amend⁴⁾ haben letztere Methode etwas vereinfacht⁵⁾. Siehe S. 386.

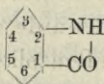
¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2505; vgl. dagegen Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3365; Journ. f. prakt. Chem. (2) **80**, 330.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 29.

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3473.

⁴⁾ Am. Soc. **33**, 951.

⁵⁾ Durch Erhitzen von Amino- oder Azylaminosäuren mit Essigsäureanhydrid sind ferner noch folgende Azylantranile dargestellt worden. Die Bezeichnung entspricht folgender Bezifferung:



6-Nitro-azetantranil, Schp. 155—156°. Bogert und Chambers, Am. Soc. **27**, 649; C. **1905**, II, 337.

4-Nitro-azetantranil, Schp. 137—138°. Bogert und Steiner, Am. Soc. **27**, 1327; C. **1905**, II, 1802.

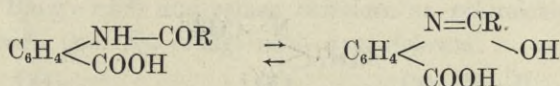
5-Brom-azetantranil, Schp. 131°. Bogert und Hand, Am. Soc. **27**, 1476; C. **1906**, I, 465; Wheeler und Oates, Am. Soc. **32**, 770; C. **1910**, II, 215.

3,5-Dibrom-azetantranil, Schp. 176°. Wheeler und Oates, Am. Soc. **32**, 770; C. **1910**, II, 216.

5-Nitro-azetantranil, Schp. 161—162°. Bogert und Cook, Am. Soc. **28**, 1449; C. **1906**, II, 1767.

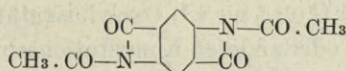
Azetantranil-5-karbonsäure, Schp. 264°, Azetantranil-4-karbonsäure, Schp. oberhalb 300°. Bogert, Wiggin und Sinclair, Am. Soc. **29**, 82; C. **1907**, I, 975.

Für die *Angeli-Angelico*sche Metoxazonformel der Azylanthranile führen *Schröter* und *Eisleb*¹⁾ an, daß alle N-Karboxylanthranilsäuren, welche die Möglichkeit haben, in der desmotropen Imidohydrinformel zu reagieren,



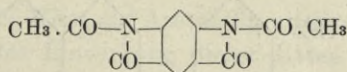
monomolekulare innere Anhydride geben, welche wieder leicht zu den Ausgangssäuren aufgespalten werden können, während N-Anthranilsäurederivate mit solchen negativen Substituenten, bei denen die Bildung einer desmotropen Form nicht begünstigt oder möglich ist, dimolekulare Anhydride von großer Beständigkeit geben:

6-Nitropropionanthranil. *Bogert* und *Seil*, *Am. Soc.* **29**, 517; *C.* **1907**, II, 256.
2,5-Diazetamino-1,4-phthalsäuredilaktam (Diazetanthranil)



Bogert und *Nelson*, *Am. Soc.* **29**, 729; *C.* **1907**, II, 542.

4,6-Diazetamino-1,3-phthalsäuredilaktam (m-Bisazetanthranil)



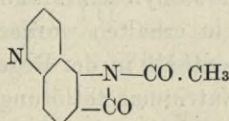
5-Methyl-4-azetamino-azetanthranil, Schp. 166,2°, 4-Nitroazetanthranil-5-karbonsäure, Schp. 274,4°. *Bogert* und *Kropff*, *Am. Soc.* **31**, 841; *C.* **1909**, II, 1233.

Methoxalylanthranil, Schp. 177,5°, Aethoxalylanthranil, Schp. 129—130°. *Bogert* und *Gortner*, *Am. Soc.* **32**, 119; *C.* **1910**, I, 748.

4-Azetamino-azetanthranil, Schp. 220°, 5-Azetamino-azetanthranil, Schp. 253°. *Bogert*, *Amend*, *Chambers*, *Am. Soc.* **32**, 1297; *C.* **1910**, II, 1616.

m-Nitrobenzoylanthranil, Schp. 167—168°, p-Nitrobenzoylanthranil, Schp. 207°. *Bogert*, *Gortner* und *Amend*, *Am. Soc.* **33**, 949; *C.* **1911**, II, 561.

Laktam der 5-Azetaminochinolin-6-karbonsäure,



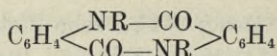
Schp. 190°. *Bogert* und *Fisher*, *Am. Soc.* **34**, 1569; *C.* **1913**, I, 299.

4,5-Dimethylazetanthranil, Schp. 263,5°.

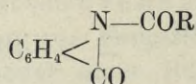
3-Methylazetanthranil-5-karbonsäure, Schp. 285—286°. *Bogert* und *Bender*, *Am. Soc.* **36**, 568; *C.* **1914**, I, 1582.

Siehe ferner *Niementowski*, *Anz. d. Akad. Wiss. Krakau* **1902**, 232; *C.* **1902**, II, 122.

¹⁾ *Ann. d. Chem.* **367**, 124.

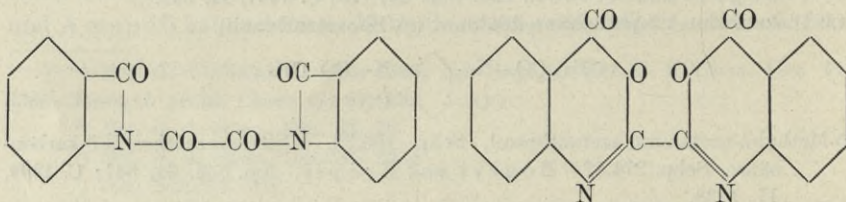


Sie sagen, dieser Unterschied sei nicht begreiflich, wenn man den Azylantranilen die Formel



gibt. Beide Gruppen von Anthranilsäurederivaten müßten sich dann bei der Anhydridbildung gleich verhalten. Diese Argumentation scheint nicht plausibel zu sein. Es ist vielmehr so zu schließen, daß die Bildung der Dianthranilide stattfindet, wenn die Möglichkeit zur Bildung der einfachen Azylantranile durch den eingetretenen Substituenten unmöglich gemacht wird oder aus anderen Gründen nicht erfolgt. Siehe S. 387.

Durch Erhitzen von Oxalylbisanthranilsäure mit Essigsäureanhydrid ist von *Bogert* und *Gortner*¹⁾ Oxalylbisanthranil erhalten worden, dem je nach der einen oder anderen Konstitutionsauffassung die folgenden Symbole zukommen:



Ganz rein erhält man diese Substanz durch Erhitzen von Oxalylantranilsäure mit einem großen Ueberschuß von Essigsäureanhydrid bis zur Lösung. Nach eventueller Filtration scheidet die Flüssigkeit bei weiterem Kochen Oxalylbisanthranil in der Hitze kristallisiert ab.

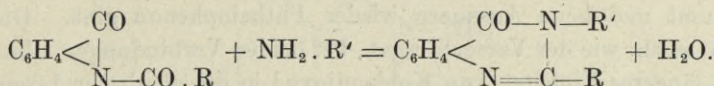
Nach derselben Methode läßt sich auch das Malonylbisanthranil erhalten. Die dazu nötige Malonylbisanthranilsäure ist von *v. Pollack*²⁾ beschrieben, aber nicht rein erhalten worden. Die nach seiner Vorschrift dargestellte Säure enthält in der Regel nur wenig der gesuchten Substanz, die aber durch Natriumazetatlösung leicht abgetrennt werden kann. Bequemer erhält man die reine Verbindung durch Einwirkung von Malonylchlorid auf eine ätherische Anthranilsäurelösung; analog läßt sich Oxalylantranilsäure darstellen. Oxalylbisanthranil wird auch direkt aus Oxalylchlorid und Anthranilsäure in Pyridinlösung erhalten;

¹⁾ Am. Soc. **32**, 122.

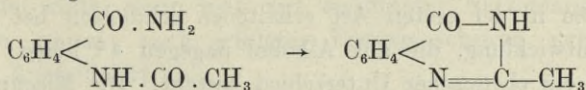
²⁾ M. **26**, 327.

bei Anwendung von Malonylchlorid unter diesen Bedingungen entsteht dagegen ein Farbstoff.

Als einzige charakteristische Reaktion der Azylanthranile ist die Bildung von Chinazolonen bei der Einwirkung von Basen zu erwähnen, welche von B o g e r t ¹⁾ und seinen Schülern an zahlreichen Beispielen studiert worden ist. Sie erfolgt nach dem Schema:



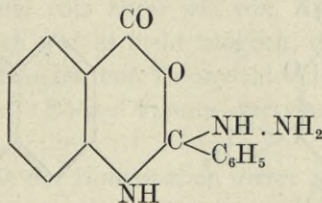
In dieser Weise wird die Umsetzung sowohl von B o g e r t als auch von A n s c h ü t z ²⁾ interpretiert. Letzterer hat mit S c h m i d t und G r e i f f e n b e r g den Mechanismus der Reaktion untersucht und findet, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Azetantranil Azetyl-o-aminobenzamid entsteht, welches bei Behandlung mit Alkali in das Chinazolin übergeht:



Infolgedessen erhält man durch Wechselwirkung von Anilin oder Phenylhydrazin in der Hitze auf Azetantranil direkt die entsprechenden Chinazolone. Bei der Einwirkung dieser Basen auf Benzoylantranil bleibt dagegen die Reaktion auch in der Hitze bei den primären Aufspaltungsprodukten stehen.

Man könnte hier den Einwand machen, daß die Metoxazonform Laktoncharakter besitzt und demnach auch für diese Formel die Umsetzung Geltung haben dürfte.

Es wurde nun die Beobachtung gemacht³⁾, daß Benzoylantranil in alkoholischer Lösung Hydrazin bei Zimmertemperatur addiert und eine gut kristallisierte Substanz bildet, die kein Säurehydrazid ist, sondern die Formel



¹⁾ Am. Soc. 27, 649 und weitere Arbeiten.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3480. Dort wird die ältere Bezeichnung „Miazine“ gebraucht.

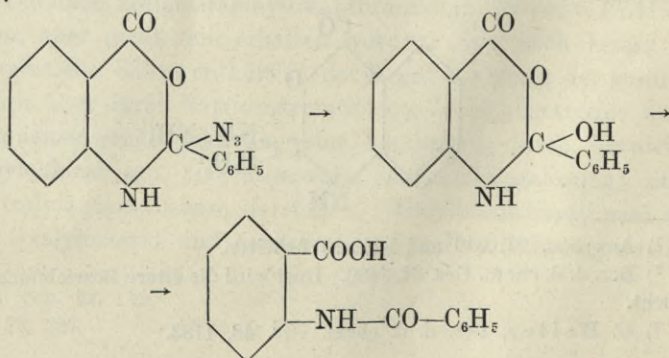
³⁾ G. Heller, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1183.

besitzen muß, die als 3-Phenyl-3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazon zu bezeichnen wäre. Dies ergibt sich daraus, daß die Substanz Laktoncharakter besitzt und durch vorsichtiges Erwärmen mit Alkali zu einer Oxysäure sich aufspalten läßt, welche nur in alkalischer Lösung beständig ist und beim Ansäuern mit Essigsäure das Lakton zurückbildet. Sie gleicht darin dem Phthalophenon, welches, wenngleich schwerer, Wasser aufnimmt und beim Ansäuern wieder Phthalophenon gibt. Dies geschieht auch, wie der Versuch ergab, bei beiden Verbindungen allmählich durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung.

Zur Darstellung des 3-Phenyl-3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazons wurde 1 Teil Benzoylanthranil mit 60 Teilen absolutem Alkohol durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, etwas abgekühlt und 2 Teile 50%iges Hydrazinhydrat zugegeben, worauf bei weiterem Abkühlen das Reaktionsprodukt alsbald in feinen, farblosen Nadelbüscheln sich ausschied. Die Substanz kristallisiert aus Essigester, sowie aus Alkohol in Nadeln. Die in der ersten Art erhaltenen schmelzen bei 187—188° unter Gasentwicklung, die aus Alkohol dagegen 4° höher, ohne daß anscheinend ein chemischer Unterschied besteht. Die Mischprobe zeigt einen in der Mitte liegenden Schmelzpunkt und beim Aufbewahren sinkt derselbe allmählich. F e h l i n g'sche Lösung wird in der Hitze reduziert.

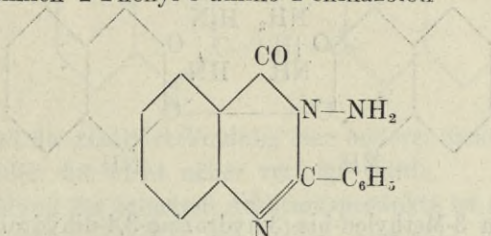
Um die Laktonnatur der Substanz zu zeigen, erhitzt man 0,5 g mit 5 g Wasser und 10 g 7%iger Natronlauge auf lebhaft siedendem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln, bis die Substanz gerade in Lösung geht, und kühlt dann sofort ab. Bei einiger Uebung trifft man leicht den Punkt, bei dem die Flüssigkeit nachher nur wenig unveränderte Substanz und Umlagerungsprodukt suspendiert enthält, während sich das Salz der Oxysäure in Lösung befindet.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure in saurer Lösung bildet sich ein Azid, welches beim Erhitzen mit Alkali in Benzoylanthranilsäure übergeht:



Letztere entsteht auch aus der Hydrazinverbindung mit Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen.

Beim Erhitzen mit Essigsäure geht das Additionsprodukt in ein Chinazolol, nämlich 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolol



über. Man erwärmt zweckmäßig in der 15fachen Menge 60%iger Essigsäure auf dem Wasserbade eine Viertelstunde und gibt dann allmählich Wasser zu, worauf in der Hitze Kristallisation erfolgt. Die gleiche Reaktion findet statt, wenn man mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt; nach erfolgter Lösung scheidet sich bald das Chinazolol kristallisiert ab.

Die analoge Verbindung, das 2-Methyl-3-amino-4-chinazolol (nach Richter 3-Amino-4-keto-2-methyl-3,4-dihydro-1,3-benzdiazin) ist von Bogert und Gortner¹⁾ aus Azetantranil und Hydrazinhydrat in der Hitze erhalten worden. Beim Zusammengeben der Reagentien in der Kälte läßt sich auch hier das primäre Produkt fassen.

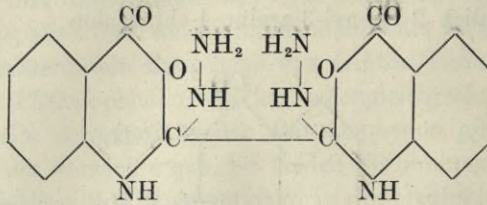
Unter Berücksichtigung der Arbeit von Anschütz sollte man erwarten, daß die Einwirkungsprodukte von Hydrazin auf die Azylantranile Säurehydrazide wären; aber die Reaktion erfolgt anscheinend leichter, da das Molekül dem reaktionsfähigen Hydrazin einen neuen Angriffspunkt bietet. Auch zeigen die Substanzen, wie dargetan, einen anderen Charakter, als man sie bei den Hydraziden findet.

Versuche, das Säurehydrazid der Benzoylantranilsäure darzustellen, mißlingen sowohl vom Ester wie vom Amid aus; beide traten nicht in Reaktion. Auch war es nicht möglich, das Chlorid der Säure zu gewinnen, da beim Erhitzen mit Thionylchlorid sich im wesentlichen Benzoylantranil bildete. Ebenso konnte Azetylantranilsäurehydrazid nicht erhalten werden.

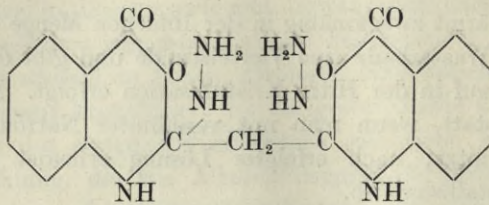
Die Auffassung von der Konstitution dieser zunächst entstehenden Additionsprodukte findet nun eine willkommene Ergänzung in dem Verhalten des erwähnten Oxalylbisantranils und Malonylbisantranils.

¹⁾ Am. Soc. 31, 944.

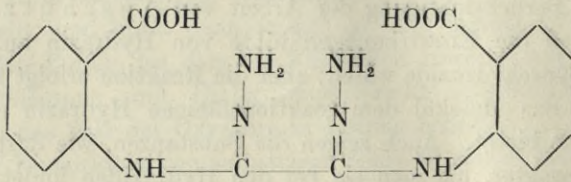
Auch hier addiert sich in gleicher Weise zweimal Hydrazin und liefert für den ersten Fall 3-Bis-(3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazon),



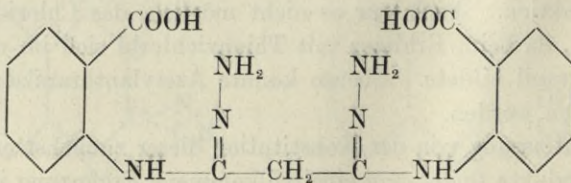
für den zweiten 3-Methylen-bis-(3-hydrazino-3,4-dihydrobenzoxazon)



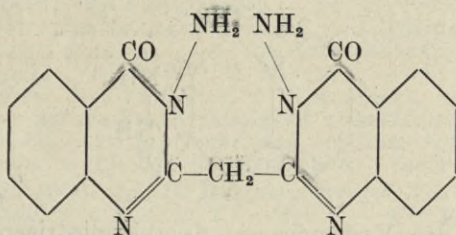
Aber die bei der Behandlung mit Alkali zunächst entstehenden Oxysäuren spalten Wasser ab und geben beim Ansäuern nicht die ursprünglichen Laktone zurück, sondern Hydrazonkarbonsäuren, also Oxalyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon



und Malonyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon



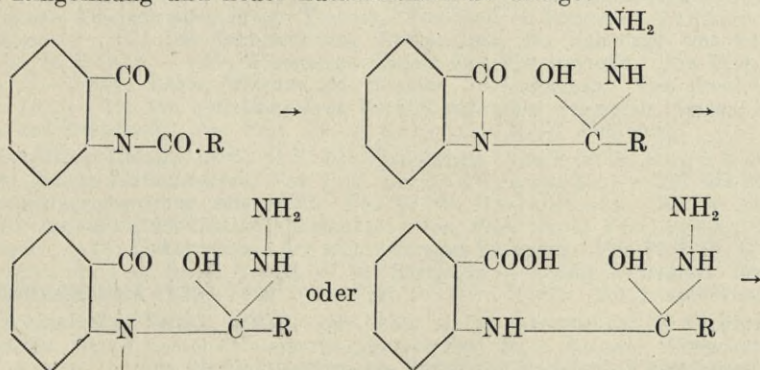
Beim Erhitzen in essigsaurer Lösung geht das Additionsprodukt von Malonylbisanthranil und Hydrazin leicht in Methylene-2-bis-(3-amino-4-chinazolon)



über, während die Oxalylverbindung eine andere, nicht einheitliche Umsetzung erleidet, die nicht näher verfolgt wurde.

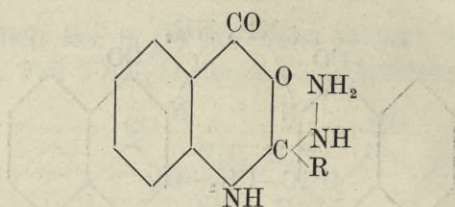
Die Bildung der primären Additionsprodukte ist nun dazu angetan, eine Entscheidung bezüglich der beiden möglichen Formeln der Azylanthranile herbeizuführen. Von der sogenannten Metoxazonform würden sich die Substanzen durch eine Addition an die Gruppe $-\text{N}=\text{C}<\text{R}$ direkt ableiten. Eine solche Reaktion ist aber bisher nicht bekannt geworden, und der Versuch ergab, daß Chinaldin in alkoholischer Lösung selbst bei längerem Kochen mit Hydrazinhydrat unangegriffen bleibt, während Benzylidenanilin in der Kälte in Benzalazin übergeht und o-Nitrobenzylidenanilin in o-Nitrobenzalhydrazon. Auch sollte nach der Untersuchung von J. Wedel¹⁾ über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Laktone eine dementsprechende Reaktion unter Bildung eines Säurehydrazides eher zu erwarten sein.

Dagegen findet die Erklärung der Bildung der Hydrazinadditionsverbindungen keine Schwierigkeit vom anderen Symbol aus, und die Reaktion verläuft über das zunächst sich bildende Anlagerungsprodukt (solche Substanzen sind ja sogar in einzelnen Fällen beständig²⁾), worauf dann Ringöffnung und neuer Zusammenschluß erfolgt:



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 33, 766.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3006; Ann. d. Chem. 270, 300; Ber. d. d. chem. Ges. 28, 66.



Damit ist das Vorhandensein des viergliedrigen Ringes in den Azylanthranilen bewiesen, und es ergibt sich ferner aus den hier beschriebenen Tatsachen, daß alle Azylanthranile dieselbe Konstitution besitzen, wobei aber die Festigkeit des Viererringes starken Schwankungen unterworfen ist. So wird Azetanthranil von verdünnter Natronlauge beim Stehen ziemlich rasch, Benzoylanthranil in etwa 7 Stunden, Malonyl-bisanthranil in 2—3 Tagen gelöst; Oxalylbisanthranil wird mäßig schnell in das schwer lösliche Natriumsalz der Oxalylanthranilsäure umgewandelt.



Siebenter Band. 1902. 1: Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen. Von Prof. Dr. F. Giesel. Mit 4 Abbildungen. — 2/4: Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. Von Dr. Karl Grauer. — 5: Chemische Affinität und Energieprinzip. Von Dr. Jos. Siegrist. — 6: Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. Von Prof. Dr. R. Nietzki. — 7/8: Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen. — 9/10: Ueber den Einfluss der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 11: Zur Verwertung des Zinns von Weissblechabfällen. Von Dr. Hans Mennicke. — 12: Das Gärungsproblem. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

Achter Band. 1903. 1/2: Die Diazoverbindungen. Von Prof. Dr. A. Hantzsch. — 3/4: Ueber die Laktone. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 5/7: Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Von Prof. Dr. R. Abegg. — 8: Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. Von Dr. Gustav Rauter. — 9: Die Santoningruppe. Von Prof. Dr. E. Wedekind. — 10: Chemische Verwandtschaftslehre. (Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit.) Von Prof. Dr. W. Herz. — 11: Die Nitroverbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Ueber Racemie. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. Mit 1 Abbildung. Von den Hydraten in wässriger Lösung. Von Prof. Dr. Emil Baur. Mit 6 Abbildungen.

Neunter Band. 1904. 1/2: Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Von Dr. George Rudolf, B. Sc. Mit 1 Abbildung. — 3/5: Das Vanadin und seine Verbindungen. Von Dr. Fritz Ephraim. Mit 1 Abbildung. — 6/7: Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. Von Dr. Gustav Rauter. — 8: Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 9/10: Der Stickstoff der Steinkohle. Von Dr. W. Bertelsmann. — 11/12: Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases. Von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 11 Abbildungen.

Zehnter Band. 1905. 1/2: Die Anomalie der starken Elektrolyte. Von Dr. K. Drucker. — 3/4: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 5/6: Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. Von Dr. Walter Vieweg. — 7/9: Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Von Dr. B. M. Margosches. — 10: Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Von Dr. Julius Meyer. Mit 23 Abbildungen. — 11/12: Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel. Von Dr. Paul Cohn.

Elfter Band. 1906. 1/2: Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. Mit 1 Kurve. — 3: Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Von Prof. Dr. W. Herz. — 4: Der Auerstrumpf. Von Dr. H. W. Fischer, Breslau. Mit 7 Abbildungen. — 5: Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. Von Prof. H. Freiherr v. Jüptner. Mit 6 Abbildungen. — 6/7: Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genussmittel. Von Dr. H. Rühle. — 8/9: Allgemeine Chemie der Eiweissstoffe. Von Prof. Dr. Fr. N. Schulz. — 10/11: Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selen, Zinns, Siliziums und Stickstoffs. Von Prof. Dr. M. Scholtz. Mit 1 Abbildung.

Zwölfter Band. 1907. 1/3: Die Auxochrome. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 4/6: Neuere Färbetheorien. Von Prof. Dr. C. G. Schwalbe. — 7/8: Die Entwicklung der Leuchtgaserzeugung seit 1890. Von Dr. W. Bertelsmann. Mit 38 Abbildungen. — 9/10: Kristallinisch-flüssige Substanzen. Von Prof. Dr. D. Vorländer. Mit 28 Abbildungen. — 11: Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen. Von Prof. Dr. G. Carrara. Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 12: Berzelius — Liebig — Dumas. Ihre Stellung zur Radikaltheorie 1832—1840. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. Mit 1 Abbildung.

Dreizehnter Band. 1908. 1/2: Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Experimentelle Untersuchungen von Prof. Dr. A. Angeli. Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 3/9: Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen. Von Dr. Kurt Brand. — 10: Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung. Von Dr. A. Skrabal. Mit 1 Abbildung. — 11/12: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. II. Von Prof. Dr. Julius Schmidt.

Vierzehnter Band. 1909. 1/3: Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Von Harald Lundén. — 4: Die Entdeckung des Sauerstoffes. Von Prof. Dr. S. M. Jörgensen. Aus dem Dänischen von Wilhelm Ortved und Max Speter. Mit 3 Abbildungen. — 5: Die Entwicklung der Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs im letzten Jahrzehnt. Von Prof. Dr. E. Wedekind. Mit 5 Abbildungen. — 6/7: Ueber die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen. Von Prof. Dr. R. K remann. Mit 43 Abbildungen. — 8/10: Chemische Konstitution und physiologische



III-307127

Kdn 452/57

Wirkung. Von Prof. Dr. Leopold Spiegel. — 1: Dr. Heinrich Wieland.

Fünftehnter Band. 1910. 1: Der Verteil der wichtigsten Verteilungs-Koeffizienten zwischen W. Herz. — 2/3: Die Allotropie der chemischen Elemente. Mit 8 Abbildungen. — 4/6: Lavoisier und seine Vorarbeiten. Von Dr. Max Speter. — 7: Chemie der Gerbstoffe.

Lösungstheorien in ihrer geschichtlichen Aufeinanderfolge. Von Prof. Dr. P. Walden.

Sechzehnter Band. 1911. 1/3: Die Nahrungsmittelverfälschung, ihre Erkennung und Bekämpfung. Von Prof. Dr. A. Beythien. — 4/7: Die Konstitution der Chinaalkaloide. Von Prof. Dr. Ezio Comanducci. — 8/10: Der Stand der Indikatorenfrage. Zugleich ein Beitrag zur chemischen Theorie der Farbe. Von Prof. Dr. A. Thiel. Mit 3 Abbildungen. — 11/12: Die indirekten Methoden der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. Juan Fages y Virgili. Mit Genehmigung des Verfassers deutsch herausgegeben von Dr. Werner Mecklenburg.

Siebzehnter Band. 1911. 1/5: Das Hydrosulfit. Teil I. Grundzüge der physikalischen Chemie des Hydrosulfits im Vergleich zu analogen Schwefelsauerstoffderivaten. Von Dr. Karl Jellinek. Mit 15 Kurven. — 6/8: Die chemischen Wirkungen des Lichts. Von Dr. Fritz Weigert. Mit 2 Abbildungen. — 9: Ueber die Bedeutung des Eiweißstoffwechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt. Von Prof. Dr. Felix Ehrlich. Neue Studien in der Indol- und Pyrrolgruppe. Von Prof. Dr. A. Angeli. Deutsch von Dr. W. Roth. — 10/12: Die Berechnung chemischer Affinitäten nach dem Nernstschen Wärmetheorem. Von Dr. F. Pollitzer. Mit 9 Abbildungen.

Von Band XVIII an je 12 Hefte im Abonnement 15 M., einzeln 1 M. 50 Pf.

Achtzehnter Band. 1912. 1/6: Das Hydrosulfit. Teil II: Anorganische, organische und technische Chemie des Hydrosulfits. Von Dr. Karl Jellinek. Mit 2 Kurven. — 7/9: Die Konstitutionserforschung der wichtigsten Opiumalkaloide. Von Dr. Paul Kappelmeier. Mit 4 Texttafeln. — 10/12: Die Nitramine und ihre Isomeren. Von Dr. H. J. Backer.

Neunzehnter Band. 1913. 1: Die Valenzhypothese von J. Stark vom chemischen Standpunkt. Von Dr. Paul Ruggli. Mit 17 Abbildungen. — 2/3: Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung. Von Dr. M. Nierenstein. — 4/6: Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure. Von Prof. Ed. Donath und Ing.-Chemiker A. Indra. — 7: Der Streit über die Substitutionstheorie 1834—1845. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 8/10: Die periodischen Erscheinungen in der Chemie. Von Prof. Dr. Robert Kremann. Mit 77 Abbildungen. — 11: Verbindungen, Lösungen, Gemenge. In elementarer Darstellung von Prof. Dr. W. Herz. Mit 2 Abbildungen. Die Photochemie der Zukunft. Von Prof. Dr. Giacomo Ciamician. Deutsch von Privatdozent Dr. H. Grossmann. — 12: Ueber die Konstitution der Azoxyverbindungen. Experimentelle Studien von Prof. Dr. Angelo Angeli. Deutsch von Dr. W. Roth.

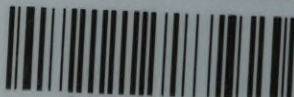
Zwanzigster Band. 1913. 1/4: Historische Notizen und Betrachtungen über die Anwendung der Atomtheorie in der Chemie und über die Systeme der Konstitutionsformeln von Verbindungen. Von St. Cannizzaro †. Aus dem Italienischen mit einer biographischen Einleitung. Von Prof. Dr. B. Lino Vanzetti und Dr. Max Speter. — 5/7: Die elektrolitische Darstellung des Ferricyanalkaliums. Von Dr. phil. Georg Grube. Mit 11 Abbild. — 8/9: Analytische Chemie des Methylalkohols. Von Priv.-Doz. Dr. H. Bauer. Mit 7 Abbild. — 10: Ueber die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen. Von Prof. Dr. Tad. Estreicher. Mit 6 Abbildungen. — 11/12: Die chemische Technologie des Vanadins. Von Dr. Gustav Fester. Mit 3 Abbildungen.

Einundzwanzigster Band. 1914. 1/3: Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen. Von Dr. Niels Bjerrum. Mit 11 Abbildungen. — 4: Hefe und Gärung in ihrer Abhängigkeit von Wasserstoff- und Hydroxylionen. Von Lic. E. Hägglund. Mit 4 Abbildungen. — 5/7: Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung organischer Säuren. Von Dr. J. Lifschitz. Mit 15 Abbildungen. — 8/11: Ueber das Atomgewicht des Tellurs und seine Beziehungen zu den Gruppenhomologen. Von Prof. Dr. G. Pellini. Deutsch von Prof. Dr. B. L. Vanzetti. Mit 6 Abbildungen. — 12: Physikalische Chemie und Patentrecht. Von Victor Samter †. Aus dem Nachlaß herausgegeben und eingeleitet von Prof. Dr. H. Grossmann.

Zweiundzwanzigster Band. 1915. 1/2: Geschmack und Konstitution bei organischen Verbindungen. Von Dr. Georg Cohn. — 3/10: Englands Handelskrieg und die Chemische Industrie. Von Prof. Dr. A. Hesse und Prof. Dr. H. Grossmann. — 11: Die Hydrolyse der Zellulose und des Holzes. Von Dr. Erik Hägglund. — 12: Die Chemie der Cerealien in Beziehung zur Physiologie und Pathologie. Von Prof. Dr. F. Röhmann. Mit 7 Abbildungen.

Dreiundzwanzigster Band. 1915. Organische, anorganische und technische Chemie. Von Prof. Dr. R. Kremann. Salzlösungen in Verbindung mit der Theorie der osmotischen Drucke. Von schwedischer Chemiker in Gothenburg. Mit 19 Abbildungen. — 9/10: Ueber die Eigenschaften der Salze. Von Dr. Heller. Mit 3 Abbildungen.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300668

Flüssigkeits-
kontrolle von Koch-
salz der Versammlung
n. Palmaer. Mit
Prof. Dr. Gustav