Zur Geschichte des Anthranils.[1]

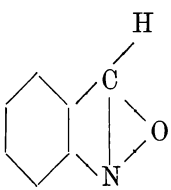
Von Gustav Heller.

Aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

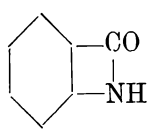
Vorgetragen in der Sitzung vom 7. Dezember 1903.

Im Jahre 1882 gelang es Friedländer und Henriques[2]) bei der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds als Zwischenglied des eigentlichen Reduktionsproduktes, des o-Aminobenzaldehyds, eine Verbindung zu isolieren, welche sich vom Nitroaldehyd durch den Mindergehalt von zwei Sauerstoffatomen unterscheidet. Diese Substanz, Anthranil genannt, ist ein farbloses Öl, welches auch in der Kältemischung nicht erstarrt, schwach basisch ist, sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt, nach Benzaldehyd und zugleich nach Pflanzenbasen riecht und als charakteristischstes Derivat eine Molekularverbindung mit Quecksilberchlorid im Verhältnis 1:1 bildet.

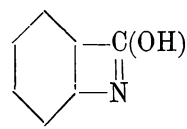
Für die Konstitution dieser Verbindung kommen von vornherein folgende drei Symbole in Betracht, von denen jedoch



I



II



III

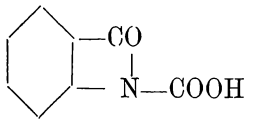
das dritte ausscheidet, da dieses Alkalilöslichkeit des Anthranils bedingen sollte, welche dasselbe indessen nicht besitzt. Um

[1]) Zusammenfassung der Arbeiten über Anthranil; eigene Publikationen: Liebigs Annalen 324, 133; Berichte der deutsch. chem. Ges. 36, 2762 u. 4178.

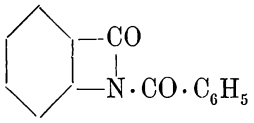
[2]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 15, 2105.

eine Auswahl zwischen den beiden anderen Formeln treffen zu können, war zunächst nicht viel experimentelles Material vorhanden; indes ließ der Umstand, daß die Base durch kochendes Alkali zur Anthranilsäure aufgespalten wurde, Friedländer vermuten, daß dieselbe nach Formel II zusammengesetzt sei. Mit dieser Auffassung war auch die bald darauf[1]) gefundene leichte Überführbarkeit in o-Aminobenzaldehyd durch Reduktion sehr wohl vereinbar.

Im folgenden Jahre nahm Friedländer in Gemeinschaft mit Wleügel[2]) die Untersuchung des Anthranils wieder auf, und sie beobachteten, daß dasselbe durch die Einwirkung von Chlorkohlensäureester in Anthranilkarbonsäure übergeführt werden kann. Diese Verbindung, welcher die Forscher die Formel



zuerteilten, ist indessen nichts anderes als Isatosäure, welche zuerst von Kolbe durch Oxydation des Isatins erhalten wurde. Sie zeigten ferner, daß Anthranil mit Benzoylchlorid reagiert, wobei sich Benzoylanthranil von der Formel



bildet. Die Substanz wird durch verdünnte Alkalien leicht zur Benzoylanthranilsäure aufgespalten und letztere wieder durch Kondensationsmittel in Benzoylanthranil zurückverwandelt. Aus dieser Beobachtung ergibt sich, daß das Anthranil eine Imidogruppe enthält, und infolgedessen entschied sich Friedländer endgültig für die Formel II und faßte somit das Anthranil als das Anhydrid der Anthranilsäure auf.

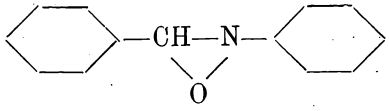
In demselben Jahre fanden Schillinger und Wleügel[3]) eine neue Bildungsweise der Base. o-Nitrophenyloxyakrylsäure

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 15, 2575.
[2]) ibid. 16, 2229.
[3]) ibid. 16, 2222.

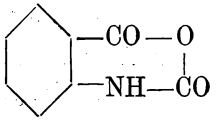
geht durch Kochen mit Wasser in Anthranil über, wobei sich nebenher Anthroxanaldehyd bildet. Diese Reaktion erscheint bei ihrer Kompliziertheit nicht geeignet, Licht auf die Konstitution des Anthranils zu werfen.

Die Untersuchungen über die Verbindung ruhten jetzt längere Zeit, bis im Jahre 1894 Eug. Bamberger[1]) beobachtete, daß Phenylhydroxylamin mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt ein Kondensationsprodukt bildet, welches leicht entsteht, aber auch wieder leicht gespalten wird, und dem er folgende Formel zuschreibt:



Diese Tatsache bestimmte Friedländer, in Gemeinschaft mit Schreiber[2]) 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 mit einander, und das Anthranil müsse demnach auch in derselben Weise konstituiert sein, also die Formel I besitzen. Für diesen Umstand spricht auch die Tatsache, daß sich der Übergang 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.

Im Jahre 1899 äußerte sich Ernst Erdmann[3]) über die Konstitution der Verbindung gelegentlich seiner Arbeit über Isatosäure, in welcher er die wahre Formel

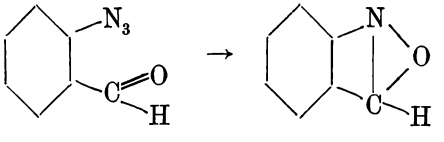


[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 27, 1556.
[2]) ibid. 28, 1383.
[3]) ibid. 32, 2162.

der oben erwähnten Verbindung beweist. Er wägt die Gründe für und gegen die beiden Formeln ab und kommt zu der Ansicht, daß die Karbonimidformel II immer noch am besten den vorliegenden Tatsachen entspreche.

Das Interesse der Chemiker für die eigenartige Verbindung war jetzt erwacht. Im Jahre 1901 nahmen Buhlmann und Einhorn[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-Amidobenzaldoxim übergeht. Letztere Verbindung entsteht auch, wenn man die Agentien bei höherer Temperatur auf einander reagieren läßt. Ferner erhielten sie durch Wechselwirkung von Anthranil und Phenylhydrazin in eisessigsaurer Lösung gleichfalls ein Additionsprodukt, welches beim Erhitzen in Eisessig oder bei der Destillation in o-Amidobenzaldehydphenylhydrazon übergeht; ebenso mit Hydrazin. Beim Erhitzen 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 Verbindung konstruieren.

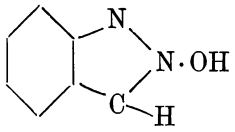
Gleichzeitig begann auch E. Bamberger[2]) in Gemeinschaft mit Ed. Demuth seine eingehenden Untersuchungen des Anthranils. Er wurde dazu durch eine neue Synthese veranlaßt. Erhitzte er Triazidobenzaldehyd mit Wasser oder destillierte denselben, so entsteht Anthranil. Diese Reaktion formulierte er in folgender Weise.



Wie man sieht, ist diese Bildungsweise sehr gut mit der Formel I vereinbar. In einer späteren Arbeit[3]) führt er dann aus, daß auch das Oxim des o-Azidobenzaldehydes sich in analoger

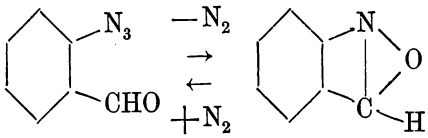
[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 34, 3788.
[2]) ibid. 34, 3874.
[3]) ibid. 34, 4016.

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.

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-Nitrooxim 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 bewiesen, daß das Anthranil das Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehyds ist, und Bamberger zögerte nicht, die Formulierung I für die Base anzunehmen. Sehr bemerkenswert und eigenartig ist auch die Beobachtung Bambergers[2]), daß die Reaktion, welche vom o-Azidobenzaldehyd zum Anthranil führt, umkehrbar ist, daß sich nämlich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil in geringer Menge stets auch der Azidobenzaldehyd bildet.

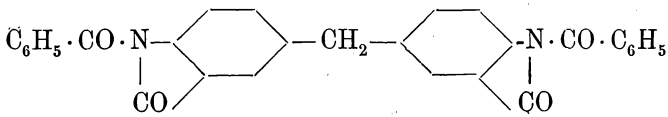


So lagen die Verhältnisse, als ich gemeinsam mit Georg Fießelmann[3]) die Beobachtung machte, daß die aus Anthranilsäure und Formaldehyd darstellbare Diamidodiphenylmethandikarbonsäure bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridinlösung eine Verbindung bildet, welche als Dibenzoyldianthranilmethan angesehen werden mußte.

---

[1]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 34, 4027.
[2]) ibid. 34, 4018.
[3]) Liebigs Annalen 324, 133.

Dibenzoyldianthranilmethan.



Ein Teil salzsaurer Diamidodiphenylmethandikarbonsäure wird in der dreifachen Menge Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit zwei Molekulargewichten Benzoylchlorid versetzt, worauf sich die neue Verbindung alsbald kristallinisch abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Kristallbrei abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Sodalösung verrieben. Die Substanz kristallisiert aus Pyridin in feinen Nadeln, aus Toluol in garbenförmigen Aggregaten vom Schmelzpunkte 287—288°. Sie ist sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Aceton und in den übrigen Lösungsmitteln kaum löslich. Die Analyse ergab, daß eine Abspaltung von zwei Molekeln Wasser stattgefunden hat.

0,1500 g gaben 0,4185 CO_2 und 0,0575 H_2O.
0,1515 g „ 8,5 ccm Stickgas bei 23° und 737 mm Druck.

	Berechnet für $C_{29}H_{18}O_4N_2$	Gefunden
C	75,98	76,09
H	3,93	4,28
N	6,13	6,27

Dem entspricht das Verhalten der Substanz gegen Alkalien. Freie Alkalien vermögen auch in verdünnter Lösung die Substanz in der Kälte nicht aufzunehmen. Dagegen wird beim Erhitzen mit Natronlauge Wasser addiert und die dibenzoylierte Säure erhalten, welche, aus Eisessig umkristallisiert, mit jener Verbindung (Liebigs Annalen 324, 132) vollständig identisch war. (Alkoholische Kalilauge bewirkt die gleiche Umsetzung, und zwar bei Zimmertemperatur, dabei nehmen die beiden Säurereste nicht gleichzeitig Wasser auf; denn zunächst tritt Lösung ein unter Bildung eines in Alkali leicht löslichen Salzes, und erst bei längerem Stehen mit alkoholischem Kali scheidet sich das schwer lösliche Bikaliumsalz aus.) Die Wasseraufnahme verläuft also ganz analog und unter denselben Bedingungen wie die Bildung von Benzoylanthranilsäure aus Benzoylanthranil.

Die wasserärmere Verbindung läßt sich umgekehrt aus dem in alkalischer Lösung benzoylierten Produkte durch Kondensationsmittel erhalten. Löst man dasselbe in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und erhitzt eine Stunde im Wasserbade, so ist die Wasserabspaltung fast quantitativ; die Lösung wird in Wasser gegossen, das Produkt mit verdünnter Sodalösung behandelt und aus Toluol umkristallisiert; es ist mit Dibenzoyldianthranilmethan identisch.

Wir haben uns ferner überzeugt, daß Benzoylanthranilsäure, welche schon von Angelo Angeli und Francesco Angelico[1]) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Benzoylanthranil übergeführt war, unter den oben angeführten Bedingungen durch konzentrierte Schwefelsäure in das Anhydrid verwandelt wird, welches aus Benzol und Ligroïn, wie Paul Friedländer und S. Wleügel[2]) angeben, ferner bei nicht zu langem Kochen auch aus heißem absoluten Alkohol kristallisiert.

Benzoylanthranil aus Anthranilsäure.

Wir fanden dann, im Gegensatz zu der älteren Angabe von Brückner[3]), daß beim Benzoylieren der Anthranilsäure in Pyridinlösung in der Kälte direkt Benzoylanthranil erhalten wird; mit Sodalösung verrieben, kristallisiert es aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 122—123° und allen Eigenschaften dieses Anhydrids. Die abweichende Angabe von Brückner beruht lediglich auf der unvorsichtigen Aufarbeitung der Reaktionsmasse.

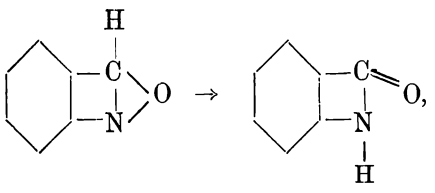
Die Leichtigkeit, mit welcher Anthranilsäure sowie Diamidodiphenylmethandikarbonsäure unter obigen Bedingungen in Benzoylanthranil bezw. Dibenzoyldianthranilmethan übergeführt werden, ist bemerkenswert. Wir haben uns zunächst davon überzeugt, daß Anthranilsäure und Benzoylanthranilsäure von Pyridin allein in der Kälte ebensowenig wie bei 100° zu Anthranil resp. Benzoylanthranil kondensiert werden. Benzoylierung und Ringschließung verlaufen demnach gleichzeitig; offenbar führt der Eintritt des Benzoyls in die Anthranilsäure

[1]) Gazz. chim. ital. 30, 268—383.
[2]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 16, 2229.
[3]) Liebigs Annalen 205, 132.

zu einer Annäherung der Karboxyle an die Imidogruppen, wodurch die Ringschließung begünstigt wird.

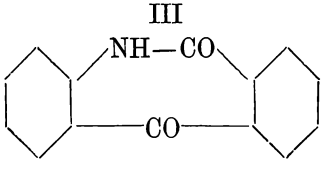
Die Reaktion liefert nun einen wertvollen Beitrag bezüglich der in den Arbeiten von Buhlmann und Einhorn sowie von Eug. Bamberger und Demuth diskutierten Formel des Anthranils. Nach den vorliegenden Angaben befinden wir uns bezüglich der Arbeiten über die Konstitution der Base in einem anscheinend unlösbaren 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.

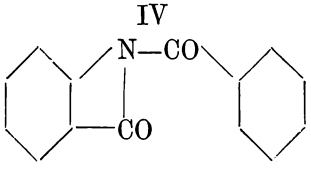
Von diesem Symbol läßt sich nun das Benzoylanthranil nicht ableiten. Da aber seine Bildung nach der bisherigen Darstellung aus Anthranil bei erhöhter Temperatur stattfindet, so kann man mit Hilfe einer Umlagerung



wobei der Wasserstoff an den Stickstoff wandert und dann mit Benzoylchlorid in Reaktion tritt, den Vorgang zur Not erklären.

(Neben anderen unwahrscheinlichen Formeln konnte für Benzoylanthranil auch die folgende (III)





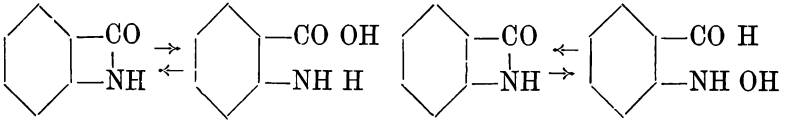
in Betracht kommen.

Man wird nicht fehlgehen, wenn man bei einem derartigen siebengliedrigen Ringe ähnliche Spannungsverhältnisse voraussetzt wie beim Isatin, dessen fünfgliedriger Ring von Alkali unter sehr ähnlichen Bedingungen aufgespalten und ebenso leicht wieder geschlossen wird. Dann sollten aber auch die

beiden Substanzen eine Ähnlichkeit in den Acetylierungsbedingungen zeigen. Während nun Isatin nach W. Suida[1]) schon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid acetyliert wird, bleibt Benzoylanthranil beim mehrstündigen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat im Rohre auf 170° unverändert. Es muß daher im Benzoylanthranil das Vorhandensein einer Imidogruppe als ausgeschlossen gelten, und kommt der Substanz die von Paul Friedländer und S. Wleügel[2]) aufgestellte Formel (IV) zu.

Diese Möglichkeit des Reaktionsmechanismus ist aber bei der neuen Darstellung des Benzoylanthranils nicht vorhanden. Hier erscheint das Anthranil in seiner Eigenschaft als Anhydrid der Anthranilsäure. Wie das Anthranil durch verdünnte Alkalien beim Erhitzen leicht in die Säure zurückverwandelt wird, so läßt es sich auch, wie oben gezeigt wurde, in Form eines Derivates aus Anthranilsäure erhalten.

Aber die Verbindung besitzt eine Zwitternatur. Durch Eisenvitriol und Ammoniak wird sie nach Paul Friedländer[3]) zu o-Amidobenzaldehyd reduziert und hat somit auch Aldehydcharakter, und zwar ist es nach den vorhin erwähnten Arbeiten der o-Hydroxylaminobenzaldehyd, von dem sich die Verbindung ableitet. Fragt man sich nun, wird denn nicht ein Symbol diesen beiden Charakteren gerecht, eine Frage, die sich bisher keiner der Herren, welche das Anthranil bearbeitet haben, vorgelegt zu haben scheint, so ergibt sich, daß es das Symbol I nicht tut, denn mit Hilfe desselben läßt sich der Übergang in Anthranilsäure nicht leicht erklären. Dagegen ist die Karbonimidformel mit beiden Beziehungen sehr wohl vereinbar, wie sich aus dem folgenden Schema ergibt.



Je nachdem, wie sich Wasser addiert oder abspaltet, beobachten wir die wechselseitige Umwandlung von Anthranil in

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 11, 585.
[2]) ibid. 16, 2229.
[3]) ibid. 15, 2572.

Anthranilsäure, von Anthranil in o-Hydroxylaminobenzaldehyd. Alle vier Übergänge sind jetzt bekannt, der rückläufige der ersten Formel in der Benzoylierung, die beiden letzten bei dem Oxim.

Gleichzeitig mit mir publizierten R. Anschütz und O. Schmidt[1]) Beobachtungen über Anthranilsäure und Anthranil. Sie stellten fest, daß das Anthranil durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130—150° in Acetanthranil übergeführt wird, welches noch leichter als Benzoylanthranil in die entsprechende Säure verwandelt wird. Auch den Übergang der Anthranilsäure in Benzoylanthranil unter der Einwirkung von Benzoylchlorid 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 Benzoylanthranils nicht vielleicht sekundärer Art ist, so daß sich erst bei der Destillation Wasser abspaltet, zumal da sie fanden, daß die Acetanthranilsäure bei der Destillation in Acetanthranil übergeht.

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

Anfang des Jahres 1903 bringt dann Eug. Bamberger[2]), der unermüdlichste Forscher auf diesem Gebiete, neues Material bei zur Stütze des Symboles I, und er verbindet damit zugleich eine eingehende Kritik der Gründe für und wider das Symbol.

Unter der Besprechung der gegen die Formel I erhobenen Einwände sei zunächst seine ad III angeführte Erwiderung auf das vorhin von mir beigebrachte experimentelle Material angeführt.

Bamberger weist eine Konstitutionsanalogie zwischen Anthranil und Benzoylanthranil von der Hand, weil es zur Acylierung des Anthranils höherer Temperatur bedarf, und er glaubt aus der Tatsache, daß Anthranilsäure schon bei ge-

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 35, 3470.

[2]) ibid. 36, 819.

wöhnlicher Temperatur von Benzoylchlorid in Benzoylanthranil übergeführt werden kann, engere Beziehungen der letzteren Verbindung zur Anthranilsäure als zum Anthranil annehmen zu sollen.

Ich habe früher[1]) schon auf die Ähnlichkeit des Anthranils in mancher Beziehung mit dem Isatin hingewiesen und infolgedessen geprüft, wie dieses sich gegenüber Benzoylchlorid verhält. Der Versuch ergab, daß dasselbe in seiner tautomeren Form reagiert, und zwar ebenso schwer wie Anthranil, indem es in das bekannte Benzoylpseudoisatin übergeht.

Ferner wurde das Verhalten des Indigos gegen Benzoylchlorid in Betracht gezogen. Eine Zusammenstellung der Formeln ergibt die Ähnlichkeit der drei Verbindungen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ \cdot\\ NH\end{matrix}, \qquad C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ \\ HN\end{matrix}>CO, \qquad \left[C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ \\ NH\end{matrix}>C<\right]_2.$$

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

Es ergibt sich hieraus, daß die schwere Reaktionsfähigkeit des Anthranils gegen Benzoylchlorid nicht auffallend ist, da sie sich bei ähnlich konstituierten Verbindungen wiederfindet. Die engere Beziehung des Benzoylanthranils zur Anthranilsäure erklärt sich so, daß das Benzoylchlorid mit der primären Amidogruppe der Anthranilsäure natürlich sehr energisch reagiert, und daß die gebildete Benzoylanthranilsäure im Entstehungszustande leicht den Ring schließt. Es muß hierbei allerdings eine besondere Art von Molekularschwingung vorliegen.

Benzoylierung des Isatins.

Alf. Schwartz[2]) hat bereits vor 40 Jahren versucht, Isatin durch Erhitzen mit Benzoylchlorid zu acylieren, aber nur ein amorphes Pulver erhalten.

C. Schotten[3]) hat Benzoylisatin durch Erhitzen der Ben-

---

[1]) Diese Abhandlung S. 166.

[2]) Jahresberichte 1863, 557.

[3]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 24, 774.

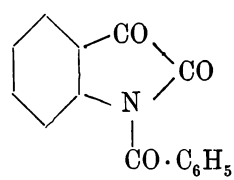
zoylisatinsäure über den Schmelzpunkt oder mit Essigsäureanhydrid dargestellt.

Erwärmt man Isatin mit überschüssigem Benzoylchlorid, so erfolgt bei 150° nur sehr unvollständige Einwirkung, durch welche ca. 10% Benzoylisatin gebildet werden; vollständiger verläuft die Reaktion bei höherer Temperatur, wobei allerdings anderweitige Zersetzungen nebenher laufen. Das beste Resultat lieferte folgender Versuch. 2 g Isatin wurden mit 10 g Benzoylchlorid 2 Stunden auf 170° erhitzt. Die Masse wurde dann mit Wasser und Soda behandelt, bis alles Benzoylchlorid zersetzt war. Der dunkelgefärbte Rückstand, welcher nur noch spurenweise unverändertes Isatin enthielt, wurde getrocknet und mit Toluol ausgekocht; beim Erkalten schied sich zunächst ein harziges Produkt ab, und aus dem Filtrat kristallisierte dann auf Zusatz von etwas Äther allmählich Benzoylpseudoisatin vom Schmpunkt 206° aus. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug ca. 15% der Theorie.

0,1326 g Substanz: 6,6 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{15}H_9O_3N$. Ber. N 5,58. Gef. N 5,64.

Die Verbindung zeigte alle Eigenschaften des bekannten Benzoylpseudoisatins[1]) von der Formel



und wurde auch durch die Überführung in Benzoylisatinsäure vom Schmpunkte 188° charakterisiert.

Benzoylierung des Indigos.

Alf. Schwartz[2]) hat auch versucht, den Indigo durch Erhitzen mit Benzoylchlorid zu benzoylieren, und zu diesem Zwecke die Agentien auf 180° erhitzt; er erhielt aber nur ein braunes Produkt, welches des Charakters einer chemischen Verbindung entbehrt.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 24, 774.

[2]) Jahresberichte 1863, 557.

Dickhuth[1]) erwärmte Indigo mit Benzoësäureanhydrid und Benzoylchlorid und beobachtete eine Rotfärbung der Masse. Isolieren konnte er aber nur ein mit dem von Schwartz erhaltenen identisches, amorphes Produkt.

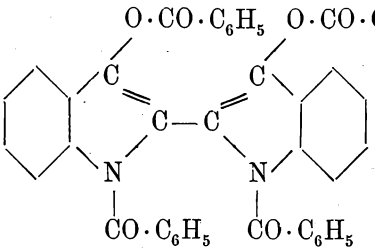
Die Benzoylierung erfolgt ebenso schwer wie die des Isatins. Folgendes Verfahren führte zu einer kristallisierten Substanz. 13 g Indigo wurden in der fünffachen Menge Pyridin suspendiert und 15 g Benzoylchlorid zugegeben; die Masse wurde eine Stunde auf dem Wasserbade unter Umrühren erhitzt, dann abgekühlt, nochmals 15 g Benzoylchlorid zugegeben und bei 100° einwirken gelassen; dabei findet eine unvollständige Lösung des Indigos statt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, wobei eine blaue, harzige Masse zurückbleibt. Von Benzoësäure wird dieselbe durch verdünnte Sodalösung befreit, getrocknet, mit Methylalkohol verrührt und erwärmt, wobei das Produkt kristallinisch wird. Man läßt jetzt einige Stunden stehen, um in Lösung gegangenen Benzoylkörper wieder auskristallisieren zu lassen, und extrahiert die filtrierten Substanzen mit Alkohol im Soxhletschen Apparat. Aus dem Filtrat scheidet sich der benzoylierte Indigo in bläulichen Nadeln ab. Die Verbindung wird dann in heißem Eisessig gelöst, aus dem sie leicht kristallisiert. Chemisch rein erhält man sie durch Lösen in warmem Aceton, wobei sämtlicher Farbstoff zurückbleibt; das Filtrat scheidet auf Zusatz von Wasser das Benzoylprodukt in farblosen, verwachsenen Nädelchen ab, welche bei 217—218° ohne Farbenänderung schmelzen. Aus Eisessig schießen scharf abgeschnittene, büschelig verwachsene Nadeln an. Die Ausbeute beträgt 10 bis 15% des angewandten Indigos. Die Analyse zeigte, daß vier Benzoylgruppen in das Indigomolekül eingetreten sind. Da die Verbindung sich leicht in Indigo zurückverwandeln läßt, so muß gleichzeitig eine Reduktion sich vollzogen haben und demnach Tetrabenzoylindigweiß vorliegen, wofür auch die Eigenschaften der Substanz sowie die Ähnlichkeit mit Tetraacetylindigweiß[2]) sprechen.

---

[1]) Dissertation. Jena 1893.

[2]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 24, 4134.

Sie muß demnach folgende Konstitution besitzen:



0,1418 g Sbst.: 0,3991 g CO_2, 0,0542 g H_2O. — 0,1533 g Sbst.: 0,4306 g CO_2, 0,0586 g H_2O. — 0,1990 g Sbst.: 7,8 ccm N (21°, 739 mm). — 0,2028 g Sbst.: 7,9 ccm N (21,5°, 741 mm).

$C_{44}H_{28}O_6N_2$. Ber. C 77,65, H 4,12, N 4,12.
Gef. C 76,76, 76,6, H 4,24, 4,25, N 4,33, 4,38.

Die Verbindung ist in Benzol schon in der Kälte ziemlich leicht löslich, ebenso in Pyridin, in Äther beim Erwärmen verhältnismäßig leicht, schwer dagegen in Ligroïn.

Wäßrige Natronlauge spaltet die Substanz beim Erhitzen zunächst nicht, erst bei längerer Einwirkung tritt allmählich Blaufärbung ein; setzt man dagegen zur warmen alkoholischen Lösung Alkali, so erfolgt sofort Farbenänderung durch Rot nach Grün hin. Diese Lösung enthält offenbar Indigweiß, denn nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich Indigo ab.

Beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure tritt keine Spaltung ein, ebensowenig durch wäßrige Salzsäure. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, welche alsbald in Grün übergeht; beim Verdünnen mit Wasser sondern sich Flocken von derselben Farbe ab. Erhitzt man die schwefelsaure Lösung, so färbt sie sich blaugrün, und auf Zusatz von Wasser zeigt sich die Flüssigkeit nur schwach grün gefärbt. Rauchende Schwefelsäure löst die Substanz mit schwach bräunlicher Farbe, welche beim Erhitzen in Blau übergeht; dieselbe Nuance zeigt die wäßrige Lösung.

Im Gegensatz zu dem Dibenzoylindigweiß von D. Vorländer und B. Drescher[1]) wird die Lösung des Tetrabenzoylindigweiß in Eisessig auf Zusatz von Natriumnitrit weder in der Kälte, noch beim Erwärmen verändert. Beim Verdünnen

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 34, 1859.

mit Wasser scheidet sich wieder die farblose Substanz ab. Die Lösung in Eisessig wird ferner durch Bichromatlösung auch beim Erwärmen nicht oxydiert.

Benzoylierung des Anthranils.

Dieselbe erfolgt quantitativ erst beim Erhitzen von Anthranil mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid auf 145—150°. Nach dreistündiger Einwirkung wurde die Masse mit Wasser und Sodalösung behandelt und 2,2 g Benzoylanthranil aus 1,2 g angewandtem Anthranil erhalten. Dieselbe Verbindung resultiert, wenn man die Benzoylierung in Pyridinlösung vornimmt. Bamberger[1]) hat schon angegeben, daß bei gewöhnlicher Temperatur Benzoylchlorid nicht einwirkt; dagegen erfolgt Reaktion beim Erhitzen der Agentien auf dem Wasserbade. Bei Anwendung der fünffachen Menge Pyridin und der berechneten an Benzoylchlorid konnten nach einstündigem Erhitzen 75% des angewandten Anthranils als Benzoylanthranil abgeschieden werden.

Auf dieses experimentelle Material erwidert E. Bamberger, daß die Schwierigkeit der Benzoylierung des Anthranils nicht gegen die Formel I spreche. Ich habe aber früher bereits zugegeben[2]), daß sich der Vorgang mit Hilfe einer Umlagerung erklären lasse, und die sich hierin dokumentierende Tautomerie ist seitdem von O. Schmidt[3]) als für das Anthranil geltend aufgestellt worden. Es wird später gezeigt werden, daß diese Ansicht nicht mehr begründet ist, und daß für die Verbindung die Annahme einer Tautomerie keine Berechtigung hat.

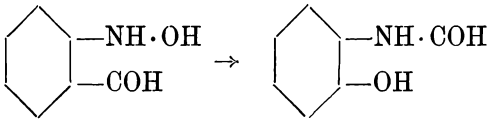
Bezüglich der übrigen Punkte der Argumentation Bambergers ist generell folgendes zu bemerken. Es ist eine, namentlich für Ringsysteme, welche sich von o-disubstituierten Benzolkernen ableiten, in zahlreichen Fällen festgestellte Tatsache, daß die Konstitution derartiger Substanzen weniger nach ihrer Bildungsweise, als nach ihrem chemischen Verhalten beurteilt werden muß; denn die Formel einer Verbindung ist nicht die mit ihren verschiedenen Entstehungsarten in engem

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 36, 822.
[2]) Diese Abhandlung S. 166.
[3]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 36, 2467.

Zusammenhange stehende, graphische Darstellung dieser Herleitungen, sondern die Formulierung eines neuen Moleküls, welche die Eigenschaften desselben am besten ausdrückt.

Ein schlagendes Beispiel für diese Erwägung findet sich in den Angaben Bambergers[1]) selbst. Bei der Oxydation des o-Amidobenzaldehyds bildet sich neben Anthranil zugleich Formylamidophenol durch eine eigenartige Umlagerung des primär gebildeten Hydroxylaminobenzaldehyds.



Diesen Gesichtspunkten wird indessen die von Bamberger[2]) angestellte eingehende Diskussion der Einwände gegen und der Gründe für die von ihm verteidigte Formel I nicht vollständig gerecht, und es möge deshalb zunächst auf seine Argumente eingegangen werden.

Im ersten Abschnitt der erwähnten Besprechung weist er 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 Einhorn[3]) dem anderen Anthranilsymbol entsprechende Formel

zurückzuweisen sei. Es ist hierzu zu bemerken, daß die von diesen Herren angestellte Überlegung nicht ganz ausreichend ist, denn in meinem obigen Schema erscheint der latente basische und Aldehydcharakter vollkommen, sogar noch besser als im Symbole I, und es ist die Bambergersche Oximformel auch als zu Symbol II gehörig zu betrachten.

Absatz II betrifft die Verkettung zwischen Hydroxylamin- und Aldehydgruppe, welche stets in anderen Fällen der oben angeführten Formel entsprechend erfolgt. Es ist indessen nicht notwendig, diese Verflechtung als für die einfachsten Fälle geltend anzunehmen, und entspricht auch nicht dem Verhalten

---

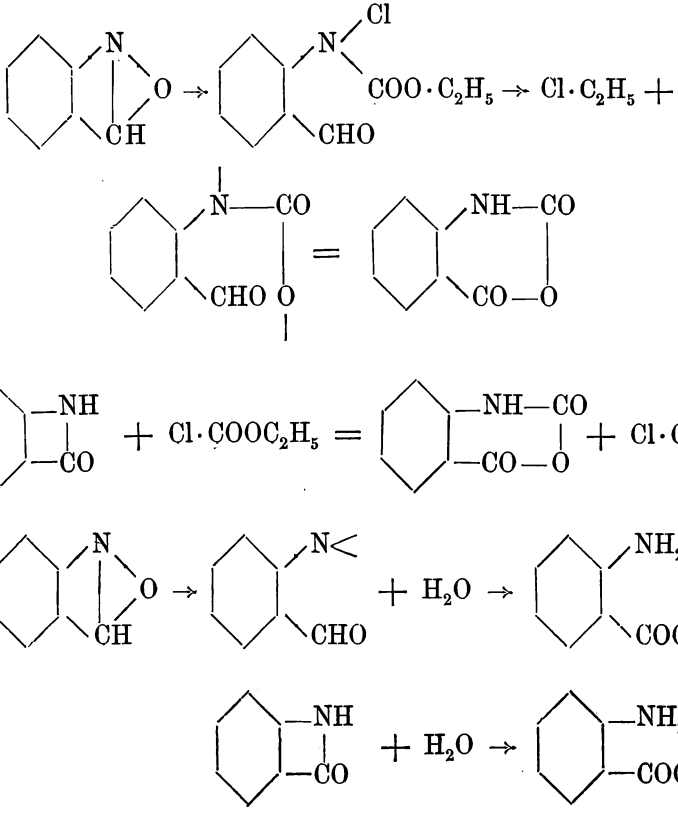
[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 36, 833 u. 2045.
[2]) ibid. 36, 819.
[3]) ibid. 34, 3788.

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.

Bezüglich der an dritter Stelle noch erörterten Bildung der Isatosäure 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 ad 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 sofort die Unwahrscheinlichkeit seiner Erklärung.



Punkt V betrifft die refraktometrische Untersuchung des Anthranils von R. Anschütz und O. Schmidt[1]) einerseits und J. W. Brühl[2]) andererseits. Es sei hier gleich bemerkt, daß ich nach dem Resultate der letzten Arbeiten genannter Herren[3]) im Hinblick auf meine später angeführten experimentellen Ergebnisse die Ansicht für berechtigt halte, daß diese Untersuchungsmethode für den vorliegenden Fall nicht ausschlaggebend sein kann. Das Verhalten einer Substanz ist durch eine Reihe von Eigenschaften bestimmt, für deren Untersuchung der Chemiker zahlreiche, gut durchgearbeitete und in ihrer Interpretierung meist eindeutige Reaktionen besitzt, während die refraktometrische Untersuchung nur auf wenige physikalische Eigenschaften sich stützt und Resultate gibt, deren Deutung bisher nicht in allen Fällen nach feststehenden Prinzipien erfolgen kann.

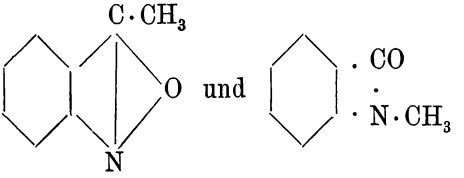
Betrachten wir nunmehr die Gründe, welche nach Bamberger von zwingender Beweiskraft für die Richtigkeit der Formel I sind und das andere Symbol ausschließen.

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 Bamberger in jüngster Zeit in sehr eleganter Weise experimentell bewiesen worden, einerseits durch Überführung des o-Amidobenzaldehyds durch die Hydroxylaminverbindung hindurch in das Anthranil[4]), andererseits durch Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds[5]); 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 einesteils erscheint das Symbol II als wahres Anhydrid des o-Hydroxylaminobenzaldehyds, andererseits sind nur die Reaktionen des Anthranils für die Beurteilung seiner Konstitution maßgebend. Dieselbe Betrachtung gilt für den 5. Absatz.

---

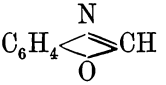
[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 35, 3472.
[2]) ibid. 36, 824.
[3]) O. Schmidt, ibid. 36, 2465. J. W. Brühl, ibid. 36, 3637.
[4]) ibid. 36, 831.
[5]) ibid. 36, 3653.

Punkt II erscheint wichtiger; er betrifft die Reduktion des o-Nitroacetophenons[1]); dieselbe verläuft ganz analog der Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds und liefert eine Verbindung, welche in ihren Eigenschaften manche Ähnlichkeiten mit Anthranil zeigt. Dies ist wohl der hauptsächlichste Grund, welcher Bamberger zur Verteidigung der Friedländer-Schreiberschen Anthranilformel bestimmt hat; er glaubt denn auch in seiner Erwiderung auf meine Ankündigung eines isomeren Methylanthranils, daß gerade in der Verschiedenheit der Eigenschaftsbeziehungen dieser beiden Isomeren



zum Anthranil die konstitutionellen Beziehungen aller drei Stoffe zum Ausdruck kommen werde, und daß mein Methylanthranil nicht die auffallende Ähnlichkeit mit Anthranil zeigen werde wie die isomere Verbindung. Letztere Ansicht ist aber irrig, und es geht aus den nachfolgenden Daten hervor, daß das N-Methylanthranil viel größere Übereinstimmung mit dem Anthranil in seinem chemischen Verhalten zeigt und als dessen eigentliches Homologe angesehen werden muß.

Absatz III der Bambergerschen Begründung seiner Formulierung weist auf die Analogie der Eigenschaften des Benzoxazols von der Formel



mit Anthranil hin und leitet hieraus die Berechtigung des einige Ähnlichkeit in der Formulierung zeigenden Symboles I ab. Diese Ähnlichkeit in dem Verhalten der beiden Substanzen ist aber keine sehr große, und sie geht kaum über gewisse, allen schwach basischen bizyklischen Verbindungen gemeinsame Eigenschaften hinaus. Man könnte beispielsweise dann auch einige

[1]) R. Camps, Arch. d. Pharm. 240, 423. E. Bamberger, Berichte der deutsch. chem. Ges. 36, 1611.

Analogien zwischen Anthranil und Indol herausfinden, wenn man die bezüglichen Vergleichspunkte näher untersuchen wollte. Darauf ist also für den Konstitutionsnachweis kein Gewicht zu legen.

Ad IV wird darauf hingewiesen, daß o-Azidobenzaldehyd in Anthranil und das entsprechende Oxim in N-Oxyindazol übergeführt werden kann. Letztere Verbindung wird von Bamberger als das Oxim des Anthranils betrachtet. Ist dies der Fall, so liegt kein Grund vor, weshalb nicht die Umformung in folgender Weise geschehen sollte:

$$C_6H_4<\begin{matrix}N_3\\C\leqslant\begin{matrix}H\\N\cdot OH\end{matrix}\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ \cdot\\ C:N\cdot OH\end{matrix}.$$

Das Verhalten der Substanz spricht nicht gegen diese Auffassung, und es ist nicht ersichtlich, warum die als Nitroso-N-Oxyindazol[1]) beschriebene Verbindung nicht das zugehörige Nitrosamin sein soll.

Somit scheint mir ein zwingender Grund für die Notwendigkeit der Formel I nicht vorzuliegen. Ich habe dann nach neuen experimentellen Belegen für die Richtigkeitdes Symboles II gesucht und einen Beweis für das Vorhandensein der Ketongruppe im Anthranil sowie auch für das der Imidogruppe gefunden.

O. Buhlmann und A. Einhorn[2]) haben bereits die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anthranil in Gegenwart von Eisessig geprüft und dabei ein Additionsprodukt erhalten, welches beim Kochen mit Eisessig oder bei trockner Destillation in das Hydrazon des o-Amidobenzaldehyds übergeht. Letztere Verbindung entsteht aber auch allmählich, wenn man Anthranil und Phenylhydrazin bei Zimmertemperatur stehen läßt, und es folgt hieraus unmittelbar das Vorhandensein der Ketongruppe. Die Reaktion verläuft offenbar in folgender Art:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ \cdot\\ NH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ \cdot\\ NH\end{matrix}$$

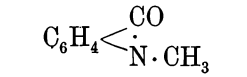
$$\longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ NH_2\end{matrix}$$

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 35, 1894.

[2]) ibid. 34, 3792.

Die Anwesenheit der Imidogruppe im Anthranil folgt daraus, daß sich dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur methylieren läßt, wobei also von einer Umlagerung nicht wohl die Rede sein kann. Friedländer hat bereits versucht die Alkylierung auszuführen, ohne indes zum Ziele zu kommen. Die durch das Dimethylsulfat bereicherte Methylierungsmethode gestattet, auch diese Lücke auszufüllen, und das resultierende, einheitliche N-Methylanthranil



ist nun das wahre Homologe des Anthranils und in den wesentlichsten Eigenschaften das Abbild der Grundsubstanz, womit auch für diese die Formel II als die einzig mögliche sich erweist. Sie ist es um so mehr, da keine einzige Reaktion bekannt ist, welche besser mit dem anderen Anthranilsymbol zu vereinbaren wäre; damit ist auch die Tautomerie des Moleküls von der Hand zu weisen.

Als charakteristisch für das Anthranil sei zunächst noch eine Verbindung erwähnt, welche beim Zusammengeben seiner salzsauren Lösung mit Zinntetrachlorid in konzentrierter Salzsäure als weißes Kristallpulver erhalten wird. In dieser Substanz ist die Base als salzsaures Salz enthalten, und das Molekül zerfällt infolgedessen wieder sehr leicht.

Noch nicht untersucht ist die Eigenschaft des Anthranils, komplexe Verbindungen zu bilden. Friedländer erwähnt schon die Neigung desselben, beim längeren Stehen zu verharzen. Man kann ferner die Bildung hochmolekularer, schwer löslicher und infolgedessen schwierig charakterisierbarer Substanzen bei der Einwirkung der Chloride des Phosphors beobachten.

Eine wohl charakterisierte dimolekulare Verbindung entsteht nun bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Anthranil. Die Reaktion erfolgt in der Art, daß zwei Moleküle Anthranil sich ohne Wasserabspaltung kondensieren und eine Benzolsulfogruppe aufnehmen unter Austritt von Chlorwasserstoffsäure.

Die Methylierung des Anthranils erfolgt, wie schon erwähnt, mit Dimethylsulfat, und die in nachstehend beschriebener Weise gereinigte Verbindung bildet ein schwach gelbes Öl. Eine Bildung von isomeren Produkten findet nicht statt. Wie das

Anthranil, geht die methylierte Base mit Zinntetrachlorid eine Doppelverbindung ein; sie bildet ferner eine normal zusammengesetzte Sublimatverbindung.

Auch gegen Phenylhydrazin verhält sich das Methylierungsprodukt dem Anthranil durchaus korrespondierend, indem ebenfalls neben der Kondensation die Fixierung von zwei Wasserstoffatomen stattfindet. Damit ergibt sich die Deutung des Prozesses naturgemäß als folgende:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\ N\cdot CH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ N\cdot CH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH{:}N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ NH\cdot CH_3\end{matrix}.$$

Während nach dieser Reaktion der viergliedrige Ring die gleiche leichte Aufspaltbarkeit wie der des Anthranils zu haben scheint, erweist sich das System bei anderen Reaktionen als wesentlich beständiger. Die methylierte Base wird durch kochendes Alkali nicht verändert, sondern erst das Schmelzen mit Alkali spaltet den Ring auf, unter Bildung von Methylanthranilsäure:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\ N\cdot CH_3\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}COOH\\ NH\cdot CH_3\end{matrix}.$$

Auch gegen Reduktionsmittel ist das Methylanthranil beständig.

Während die nichtmethylierte Base durch Eisenvitriol und Ammoniak zum o-Aminobenzaldehyd reduziert wird, bleibt unter denselben Bedingungen das Methylanthranil unverändert; stärkere Wasserstoff zuführende Agentien sind entweder ohne Einwirkung, oder sie rufen Verharzung hervor.

Die schwere Angreifbarkeit des Methylanthranils für Reduktionsmittel liefert auch den Beweis dafür, daß die vorhin skizzierte Interpretation der Reaktion zwischen Methylanthranil und Phenylhydrazin die richtige ist, und daß nicht zuerst das Methylanthranil zum o-Methylamidobenzaldehyd reduziert und dann das Hydrazon gebildet wird.

Daraus ergibt sich weiter für das Anthranil, welches sich in genau derselben Weise umsetzt, daß auch hier der Verlauf derselbe ist, und daß die Ketogruppe zunächst mit Phenylhydrazin reagiert und dann zwei Wasserstoffatome addiert werden.

Auffallend könnte noch das Auftreten der Färbung bei der Methylierung des farblosen Anthranils erscheinen; die Farbe ist anscheinend der Substanz eigentümlich, denn auch das reinste, völlig farblose Zinndoppelsalz scheidet beim Freimachen der Base dieselbe stets als schwach gelbes Öl ab. Die gleiche Erscheinung zeigt sich beim Indol, welches durch den Anschluß der Methylgruppe an den Stickstoff in der gleichen Weise gefärbt wird; auch das N-Methylisatin scheint eine lebhaftere Färbung zu besitzen als die nichtalkylierte Substanz. Fälle ähnlicher Art hat J. v. Braun[1]) beobachtet, der mit der weiteren Untersuchung dieses Gegenstandes beschäftigt ist.

Zur Nomenklatur mache ich den Vorschlag, den Namen Methylanthranil für das von mir beschriebene Präparat zu belassen, während die isomere Verbindung als Methylanthroxan zu bezeichnen wäre.

Anthranil und Phenylhydrazin.

Die Agentien, in gleichen Gewichtsmengen zusammengebracht, mischen sich ohne sichtbare Reaktion, und erst nach etwa 12stündigem Stehen beginnt das Reaktionsprodukt sich in reiner Form auszuscheiden. Nach mehreren Tagen wurde mit Äther verdünnt und filtriert. Die Substanz zeigt den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des o-Amidobenzaldehydphenylhydrazons. Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Zusammenbringen der wäßrigen Lösungen beider Substanzen nach einiger Zeit. Für die Analyse wurde die Substanz aus Toluol umkristallisiert.

0,075 g Sbst.: 13,6 ccm N (17,5°, 732 mm).

$C_{13}H_{13}N_3$. Ber. N 19,9. Gef. N 20,2.

Anthranil und Zinntetrachlorid.

Beide Substanzen wurden in konzentrierter Salzsäure gelöst und zusammengegeben, worauf sich sofort die Doppelverbindung in farblosen Kristallkörnern ausschied. Sie ist nicht ganz schwer löslich in konzentrierter Salzsäure und wird schon von verdünnter Säure gespalten. Für die Analyse wurde sie auf gehärtetem Filter abgesogen, mit konzentrierter Salzsäure nach-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Ges. 36, 3520.

gewaschen, unter einer Glasglocke neben Ätzkali und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und dann sofort analysiert. Im Vakuumexsikkator tritt bereits Zersetzung ein. Das Produkt färbt sich gegen 195° rötlich und zersetzt sich bei 243°.

Es besitzt die Formel

$$\left(C_6H_4<\begin{matrix}CO\\|\\NH\end{matrix}\cdot HCl\right)_2 SnCl_4 .$$

0,3227 g Sbst.: 14 ccm N (19°, 744 mm). — 0,1851 g Sbst.: 0,0482 g SnO_2.

$C_{14}H_{12}N_2O_2Cl_6Sn$. Ber. N 4,9, Sn 20,8.
Gef. N 4,9, Sn 20,4.

Anthranil und Benzolsulfochlorid.

Anthranil wird in Mengen von je $^1/_2$ g mit dem doppelten Gewicht Benzolsulfochlorid 1 Stunde auf 150° erhitzt. Die Masse färbt sich dabei nur schwach bräunlich und scheidet manchmal schon in der Hitze die Verbindung teilweise kristallisiert ab. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten mit Alkohol verrieben, wobei die Substanz als weißes Kristallpulver erhalten wurde. Dasselbe ist schwer löslich in Äther und Ligroïn, leicht in warmem Benzol, sehr leicht in Chloroform und Aceton. Die Verbindung kristallisiert aus Benzol, besonders auf Zusatz von Ligroïn, in mikroskopischen Nädelchen vom Schmelzpunkt 211—212°.

0,175 g Sbst.: 0,0574 g H_2O, 0,4065 g CO_2. — 0,1522 g Sbst.: 10,2 ccm N (739 mm, 16,5°). — 0,1862 g Sbst.: 0,1149 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{14}N_2O_4S$. Ber. C 63,48, H 3,7, N 7,4, S 8,46.
Gef. C 63,35, H 3,64, N 7,57, S 8,47.

0,239 g Sbst. in 20,1 g Benzol gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,082°.

Mol.-Gew. Ber. 378. Gef. 377.

Benzolsulfodianthranil löst sich beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Natronlauge auf, und nach Zusatz von Säure fällt die aufgespaltene Substanz aus. Dieselbe ist schwer löslich in Chloroform, leichter in heißem Alkohol, auf Zugabe von Wasser bis zur Trübung erfolgt allmählich Kristallisation der Säure in mikroskopischen Nädelchen. Schmelzpunkt 223°.

Anthranil und Dimethylsulfat.

Die Herstellung eines reinen Methylierungsproduktes ist an die folgende Darstellungsmethode gebunden. 20 g Anthranil blieben mit 60 g Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur so lange stehen (4—5 Tage), bis eine mit der doppelten Menge Wasser versetzte Probe, welche zur Zersetzung überschüssigen Dimethylsulfats schwach erwärmt wurde, in der Kälte völlig klar blieb. Es wurde nun die ganze Masse in derselben Weise aufgearbeitet, dann Wasserdampf durchgeleitet, um Spuren von stark riechenden Substanzen zu entfernen — eine isomere Methylverbindung ging nicht über —, mit kohlensaurem Natrium neutralisiert und das gebildete Methylanthranil mit Dampf abdestilliert; man unterbricht letztere Manipulation, sobald das Destillieren des Öles sich verlangsamt, da sonst andere Verbindungen, anscheinend polymerer Art, mit übergehen. Mit Äther extrahiert, hinterblieben 10,2 g Methylanthranil. Die mit Wasserdampf behandelte Flüssigkeit ist schwach dunkel gefärbt und enthält höhere Methylierungsprodukte. Eine kristallisierte Substanz konnte daraus bisher nicht gewonnen werden. Man reinigt das Methylanthranil zweckmäßig so, daß man seine salzsaure Lösung mit der berechneten Menge Zinntetrachlorid in konzentrierter Salzsäure versetzt, aus der Doppelverbindung die Base mit Alkali in Freiheit setzt und im Vakuum destilliert. (In der zinnhaltigen Mutterlauge ist keine isomere Verbindung, wie sich bei der diesbezüglichen Untersuchung ergab.) Indessen treten auch hierbei anscheinend immer wieder Spuren von Polymerisationsprodukten auf. Absolut rein läßt sie sich nur, allerdings unter Verlusten, so darstellen, daß das aus der Zinnverbindung regenerierte Produkt in der nachstehend beschriebenen Weise mit Sublimat kombiniert und daraus die leicht dissoziierende Base mit niedrig siedenden Lösungsmitteln, welche dann wieder im Vakuum verdampft werden müssen, extrahiert wird.

Die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich aus der Analyse des Quecksilberchloridderivates. Sie ist monomolekular.

0,1936 g Sbst. in 23,6 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,293°. — 0,355 g Sbst. in 23,6 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.54°.

Mol.-Gew. Ber. 133. Gef. 140, 139.

Methylanthranil erstarrt ebenso wenig als Anthranil im Kältegemisch; der Geruch ist ebenfalls sehr ähnlich, etwas mehr terpenartig. Mit Wasserdampf ist die Base nach obiger Beschreibung flüchtig. Sie siedet gegen 245°, aber anscheinend nicht ohne Veränderung. Ein Übergang in Indoxyl oder Indigo beim Erhitzen konnte nicht bemerkt werden. Als Siedepunkt im Vakuum bei 40 mm Druck wurde 162° (korr.) beobachtet. Mit Lösungsmitteln, auch Ligroïn, ist sie mischbar. Die Basizität ist größer als beim Anthranil, denn die Verbindung wird von mäßig verdünnten Säuren (Salzsäure 1 : 3) noch gelöst. Die Salze sind meist leicht löslich und nicht alle kristallisierbar. Das salzsaure Salz kann in fester Form erhalten werden, wenn man die Zinnchloriddoppelverbindung mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat im Vakuumexsikkator verdampft. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und ließ sich nicht umkristallisieren. Gegen 155° färbte es sich rötlich und schmolz gegen 160° unter Aufschwellen.

Die salzsaure Lösung der Base gibt auf Zusatz von Ferrocyanwasserstoffsäure einen gelben Niederschlag, welcher beim Kochen dissoziiert und sich teilweise zersetzt. Ferricyanwasserstoffsäure bewirkt Dunkelrotfärbung und Abscheidung eines amorphen Niederschlages und dunkelgefärbter Kristalle. Rhodanwasserstoffsäure gibt erst Trübung und dann Absonderung farbloser Nadeln.

Das Platindoppelsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base sofort in schwach gelben, farrenartigen Aggregaten aus. Schmelzpunkt 199—200° unter Zersetzung und Aufschäumen.

0,1305 g Sbst.: 0,0359 g Pt. — 0,1772 g Sbst.: 0,0487 g Pt.

$(C_8H_7NO)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. Pt 27,36. Gef. Pt 27,50, 27,49.

Das Golddoppelsalz ist ebenfalls schwer löslich und bildet gelbe Kristalle, welche unter dem Mikroskop als flache, verwachsene Nadeln erscheinen. Umkristallisieren läßt sich die Verbindung ebenso wenig wie die vorige. Schmelzpunkt 125—127°.

Am charakteristischsten ist die Kombination mit Zinntetrachlorid. Dieselbe fällt auf Zusatz einer Lösung von Zinntetrachlorid in konzentrierter Salzsäure zur chlorwasserstoffsauren Lösung der Base sofort als farbloses Kristallpulver aus, welches

sich aus verdünnter heißer Salzsäure umkristallisieren läßt und sich daraus beim Erkalten in flächenreichen, kurzen Kriställchen abscheidet. Dasselbe wird auch beim Zusammengeben der salzsauren Basenlösung mit Zinnchlorür nach einiger Zeit erhalten, wobei der Luftsauerstoff oxydierend wirkt. Die Verbindung färbt sich von 215° an langsam gelb und zersetzt sich unter starkem Aufblähen bei 228°.

Sie hat die Formel

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\|\\N\cdot CH_3\end{matrix}\cdot HCl\right)_2 SnCl_4 .$$

0,2109 g Sbst.: 8,9 ccm N (23°, 737 mm). — 0,1655 g Sbst.: 6,9 ccm N (18°, 731 mm). — 0,1643 g Sbst.: 0,0402 g SnO_2. — 0,1902 g Sbst.: 0,2689 g AgCl.

$C_{16}H_{16}N_2O_2Cl_6Sn$. Ber. N 4,66, Sn 19,83, Cl 35,45.
Gef. N 4,60, 4,63, Sn 19,28, Cl 34,94.

Charakteristisch, wenn auch leicht löslich, ist die Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid, welche, im Gegensatz zu der gleichen Substanz aus dem Bambergerschen Methylanthranil, die normale Zusammensetzung besitzt. Dieselbe sondert sich bei Zusatz von 2 Teilen Sublimat in ganz konzentrierter heißer, alkoholischer Lösung zu 1 Teil Methylanthranil beim Abkühlen in einer Kältemischung in goldgelben langen Nadeln ab. Dieselben dissoziieren leichter als die Doppelverbindung des Anthranils und lassen sich nicht umkristallisieren. Die Substanz schmilzt nach vorherigem Sintern bei 105° zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich gegen 130° dunkel färbt.

0,3005 g Sbst.: 0,259 g CO_2, 0,057 g H_2O. — 0,2681 g Sbst.: 8,6 ccm N (16°, 735 mm).

$C_8H_7NO\cdot HgCl_2$. Ber. C 23,77, H 1,73, N 3,46.
Gef. C 23,52, H 2,10, N 3,61.

Methylanthranil und Phenylhydrazin.

Löst man die Base in der doppelten Menge Alkohol und gibt 1 Teil Phenylhydrazin zu, so beginnt, ohne daß Erwärmung erforderlich ist, nach einigen Stunden die Kristallisation des o-Methylamidobenzaldehydphenylhydrazons. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol. Aus letzterem Lösungsmittel oder aus Ligroïn scheidet

sie sich beim Erkalten in langen, ganz schwach gelben Nadeln ab. Die Substanz löst sich in verdünnten Säuren und fällt auf Zusatz von Soda wieder aus. Beim längeren Erhitzen im Wasserbade wird die saure Lösung zersetzt. Schmelzpunkt 123—124°.

0,1312 g Sbst.: 0,3587 g CO_2, 0,0788 g H_2O. — 0,136 g Sbst.: 03717 g CO_2, 0,0826 g H_2O. — 0,1068 g Sbst.: 18,25 ccm N (21°, 739 mm).

$C_{14}H_{15}N_3$. Ber. C 74,68, H 6,66, N 18.66.
Gef. C 74,56, 74,54, H 6,67, 6,74, N 18,90.

0,1925 g Sbst. in 20,3 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,198°. — 0,3272 g Sbst. in 20,3 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,338°.

Mol.-Gew. Ber. 225. Gef. 239, 239.

Aufspaltung mit Alkali.

Dieselbe erfolgt durch Erhitzen mit verdünntem Alkali im Rohr bei 150° noch nicht. 0,3 g Base wurden mit festem Ätzkali im Reagensglase rückfließend erhitzt, bis die gelbe Farbe des Öles verschwunden war. Die Schmelze wurde dann in Wasser gelöst und mit Äther extrahiert; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieben, neben anderen, nicht näher charakterisierbaren Substanzen, Spuren von Methylanilin zurück. Die alkalische Lösung, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, schied farblose Kristalle ab, welche sich als Methylanthranilsäure erwiesen und mit einem Vergleichspräparat nach Schmelzpunkt, Kristallform und Eigenschaften übereinstimmten. Ausbeute 0,06 g reine, aus Ligroïn umkristallisierte Säure.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen

Jahr/Year: 1901-1903

Band/Volume: 35

Autor(en)/Author(s): Heller Gustav

Artikel/Article: Zur Geschichte des Anthranils 159-186