Die ätherische Lösung zeigte alle vom Entdecker angegebenen Eigenschaften des Diazomethans: Mit Wasser und noch stürmischer mit Salzsäure oder Eisessig zersetzt sie sich unter Entfärbung und Stickstoffentwicklung. Aetherische Jodlösung wird augenblicklich unter Gasentwicklung entfärbt; das zugleich entstehende Methylenjodid hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als schweres, süsslich riechendes Oel, welches dem Geruch nach von einem Sammlungspräparat nicht zu unterscheiden war.

Phenylsenföl wirkt ebenfalls momentan auf die ätherische Diazomethanolösung ein; das Reactionsproduct hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers in glänzenden, weissen Krystallen, welche ohne weitere Reinigung den von v. Pechmann angegebenen Schmelzpunkt 172.5° zeigen und mit alkoholischem Sublimat eine weisse, aus erkaltendem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirende Fällung geben. Auch die von v. Pechmann beschriebenen Wirkungen des Diazomethans auf den Organismus stellten sich ein: kurze Beschäftigung mit dieser Substanz reichte hin, um die Empfindung der Eingenommenheit im Kopf und vor Allem ein unangenehm dumpfes Gefühl in den Ohren zu erzeugen.

Zürich, chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

351. J. Fränkel und K. Spiro: Ueber die Darstellung von Indigo aus Aethylendianthranilsäure.

(Eingegangen am 3. Juli.)

A. v. Baeyer kam bei seinen klassischen Untersuchungen über den Indigo zu der Ansicht, dass derselbe ein Derivat des Diphenyldiacetyls sei und brachte den Beweis dafür durch die Synthese aus o-Dinitrodiphenyldiacetylen¹⁾. Die Indigo-Formel

zeigt nun, dass man auch zum Indigo gelangen sollte, wenn die beiden Stickstoffgruppen durch zwei Kohlenstoffatome verbunden werden, und in der Orthostellung je ein Kohlenstoffatom vorhanden ist, welches die Ringschliessung bewerkstelligen kann. Ein solcher Körper schien nun in der Aethylendianthranilsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{smallmatrix} > \text{C}_6\text{H}_4$, vorzuliegen und diese Ansicht veranlasste uns zu der nachfolgenden Arbeit.

¹⁾ Diese Berichte 15, 51.

Erhitzt man 4 Mol. Anthranilsäure und 1 Mol. Aethylenbromid im Oelbade auf den Schmelzpunkt der Anthranilsäure, so tritt unter Aufschäumen Reaction ein und die Masse wird wieder fest. Wir wollen gleich erwähnen, dass hierbei die Aethylendianthranilsäure nur in geringer Menge gebildet wird und wir dieselbe erst nachweisen konnten, als wir ihre Eigenschaften auf anderem Wege kennen gelernt hatten. Die Anthranilsäure spaltet bei der Reaction offenbar Kohlensäure ab und es entsteht ein zu weiteren Untersuchungen wenig einladendes Product. Um die Carboxylgruppe widerstandsfähiger zu machen, gingen wir bei weiteren Versuchen von dem Anthranilsäureester aus. Derselbe wird dargestellt durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Anthranilsäure und Erwärmen, bis sich das abgeschiedene salzsaure Salz gelöst hat. Nach dem Erkalten krystallisirt der salzsaure Ester zum grössten Theil aus. Nach dem Zersetzen mit Soda stellte der Anthranilsäureester ein bei 266—268° siedendes Oel dar.

4 Mol. Ester werden mit 1 Mol. Aethylenbromid im Oelbad einige Zeit auf 140—160° erhitzt und das Reactionsproduct mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt. Ein Theil geht in Lösung und zurückbleibt ein fester Körper, der Aethylendianthranilsäureester, der aus Spirit in prächtigen Nadeln krystallisirt und bei 117° schmilzt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_4$.

Procente: C 67.4, H 6.7, N 7.9.

Gef. » » 67.2, » 6.7, » 7.7.

Dem Aethylendianthranilsäureester kommt nach seiner Entstehung die Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \quad \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} > C_6H_4$ zu. Er zeigt keine basischen Eigenschaften mehr, da er in verdünnter Salzsäure unlöslich ist. Bei der Aethylendianthranilsäure und ihrem Ester wiederholen sich die auffallenden Eigenschaften, die die Anthranilsäure und ihr Ester, wenn auch in geringerem Grade, zeigen. Während die Anthranilsäure in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist, wird das salzsaure Salz des Esters durch Wasser zersetzt¹⁾. In gleicher Weise löst sich die Aethylendianthranilsäure leicht in verdünnter Salzsäure, ihr Ester ist darin ganz unlöslich. Von vornherein sollte man ein entgegengesetztes Verhalten erwarten, nämlich dass der Amidoester eine stärkere Base ist als die Amidosäure. Zur Erklärung kann man annehmen, dass die Ester eine ammoniumartige Constitution besitzen, nämlich $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, so dass die Amido- und Carbonylgruppe eine gleichmässige Anziehung auf die Oxäthylgruppe ausüben. Durch

¹⁾ Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. [2] 30, 474.

das sogleich zu erwähnende Verhalten des salzsauren Salzes des Anthranilsäureesters erhält diese Ansicht eine gewisse Stütze.

Als wir aus der sauren Mutterlauge bei der Darstellung des Aethylendianthranilsäureesters nach dem Alkalisiren und Ausäthern den überschüssigen Anthranilsäureester wieder gewinnen wollten, ging ein Theil des Oeles schon weit unter dem Siedepunkt des Esters über. Wir verseiften daher das Destillat und trieben mit Wasserdämpfen ein leicht bewegliches Oel über, welches bei $206-208^{\circ}$ sott und als Aethylanilin erkannt wurde durch die Nitrosoverbindung und die Aethylverbindung, welche aus Ligoïn in Tafeln vom Schmp. 53° krystallisirte. Dass der bei der Reaction auftretende Bromwasserstoff die Ursache dieser Zersetzung des Anthranilsäureesters ist, wurde dadurch bewiesen, dass über auf $140-160^{\circ}$ erhitzten Anthranilsäureester Salzsäure geleitet und ebenfalls Aethylanilin erhalten wurde. Es liegt die Annahme nahe, dass intermediär Kohlensäure und Bromäthyl abgespalten wird, welches sich dann mit dem entstandenen Anilin zu Aethylanilin vereinigt. Diese Zersetzung des Anthranilsäureesters kann man zum Theil vermeiden, wenn man dem Gemisch von Anthranilsäureester und Aethylenbromid von vornherein Zinkcarbonat oder Calciumcarbonat zusetzt.

Der Aethylendianthranilsäureester lässt sich beim Erwärmen mit alkoholischem Kali leicht verseifen. Nach dem Verdunsten des Alkohols löst man in Wasser und fällt die Aethylendianthranilsäure mit Essigsäure. In Wasser ist sie kaum löslich, schwer in den meisten organischen Solventien. Aus Nitrobenzol krystallisirt sie undeutlich mit dem Schmp. $213-214^{\circ}$. In Mineralsäuren und Alkalien ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet sie Kohlensäure ab.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_4$

Procente: C 64.0, H 5.3, N 9.3.

Gef. » » 63.7, » 5.5, » 9.3.

Die Absicht, die Aethylendianthranilsäure ohne Anwendung von höherer Temperatur in Indigo überzuführen, ging zwar nicht in Erfüllung, da wir bis jetzt mit den üblichen Condensationsmitteln kein Resultat erzielen. Dagegen führte die Heumann'sche Kalischmelze zu dem gewünschten Ziel, allerdings mit der wenig befriedigenden Ausbeute, die ein noch nicht überwundener Mangel dieser Methode zu sein scheint. Man erhitzt 1 Theil Aethylendianthranilsäure mit 2—3 Theilen Aetzalkali unter möglichstem Luftabschluss, am besten unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes, auf $260-300^{\circ}$, bis sich die Schmelze intensiv gelbroth färbt. Es bildet sich hierbei ein Leukokörper, der sich in luftfreiem Wasser mit gelber Farbe löst und schon durch den Sauerstoff der Luft zu Indigo oxydirt wird.

Dass die Aethylendianthranilsäure auch in diesem Falle in Indoxyl übergeführt wird, scheint uns zwar sehr wahrscheinlich, doch konnten wir keinen exacten Beweis dafür beibringen.

Die physiologische Untersuchung der im Vorstehenden genannten Körper haben wir mit der Anthranilsäure begonnen, deren Untersuchung auch aus theoretischen Gründen wünschenswerth war¹⁾. Da dieselbe durchaus ungiftig ist — eine eclatante Bestätigung des Nencki'schen Gesetzes von der entgiftenden Wirkung einer eintretenden Carboxylgruppe²⁾ — haben wir sie in grösseren Mengen einem Hunde verfüttert; über die im Harn auftretenden Stoffwechselproducte — eine Bildung von Salicylsäure konnte nicht beobachtet werden — soll demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

Berlin und Strassburg i./E., Juni 1895.

352. H. v. Pechmann und Edgar Wedekind:

Ueber die Constitution der Tetrazoliumbasen.

[Aus dem chem. Laborat. der k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 17. Juli).

Durch Oxydation der Formazylverbindungen entstehen nach den Beobachtungen von Pechmann und Runge³⁾ quaternäre Ammoniumbasen, welche als muthmaassliche Abkömmlinge des Bladin'schen Tetrazols als Tetrazoliumbasen bezeichnet wurden. Ueber ihre Bildung wurde die Annahme gemacht, dass der Imidwasserstoff des Formazylkörpers zu Hydroxyl oxydirt und das so entstandene Zwischenproduct in das Tetrazolderivat umgelagert wird:

in diesen Formeln ist R = H, COOH, COOC₂H₅ u. s. w., Ph = C₆H₅. Obwohl stichhaltige Einwände gegen diese Annahme unter Berücksichtigung der Eigenschaften der neuen Basen nicht gemacht werden können, haben wir es doch noch für wünschenswerth gehalten, die Constitution der Tetrazoliumbasen auf directem Wege, nämlich entweder durch Abbau zum Tetrazol oder umgekehrt durch Aufbau aus der letzteren Verbindung festzustellen. Nachdem auf Grund einiger

¹⁾ cf. Schmiedeberg, Archiv f. exp. Pathol. und Pharmacol., Bd. 8, S. 9.

²⁾ Nencki und Boutmy, Archiv f. exper. Pathologie und Pharmacol., Bd. 20, S. 300.

³⁾ Diese Berichte 27, 323, 2920.