

uns nicht berücksichtigt wurde<sup>1)</sup>. Gegenwärtig wäre irgend welche Discussion über die genaue Formel des Aconitins zwecklos und die Frage muss eine offene bleiben, bis einfachere Derivate von Aconitin dargestellt und analysirt sind. Gleichzeitig wollen wir bemerken, dass die kürzlich durch uns ausgeführten Analysen von Aconitinderivaten keinen Grund zur Annahme der Formel geben, welche Hr. Freund zu früh beantragt hat; im Gegentheil bestimmen sie uns, derjenigen den Vorzug zu geben, welche wir schon längst vorgeschlagen haben (s. Proc. Chem. Soc. 18. Februar 1895; Journ. Chem. Soc. Mai 1895).

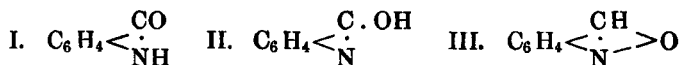
Die Herren Freund und Beck haben auch zu beweisen gesucht, dass die isomeren Formen von Aconitinaurichlorid, sowie von Aurichlorbenzaconin, von einem von uns und Hrn. H. A. D. Jowett (Trans. Chem. Soc. 1894) beschrieben, nicht bestehen, aber es zeigte sich (Proc. Chem. Soc. 18. Februar 1895) bei nochmaliger Untersuchung dieser Verbindungen, dass unsere ursprünglichen Beobachtungen richtig sind.

Research Laboratory, Pharmaceutical Society, London, 10. Mai 1895.

## 280. P. Friedlaender und W. Schreiber: Ueber einige Derivate des Anthranils.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]  
(Eingegangen am 7. Juni.)

Vor längerer Zeit beschrieb der Eine von uns zusammen mit R. Henriques<sup>2)</sup> ein Reductionsproduct des *o*-Nitrobenzaldehyds von der Zusammensetzung  $C_7H_5NO$ , dessen Constitution — namentlich in Folge des leichten Uebergangs der Verbindung in Anthranilsäure — durch die Formeln I und II



ihren einfachsten Ausdruck zu finden schien. Maassgebend für die Annahme der Formel I schien uns damals die Beobachtung, dass das Acetylderivat des Anthranils sich durch Wasseraufnahme leicht in Acetantranilsäure aufspalten lässt, mithin Acetyl an Stelle von Wasserstoff an Stickstoff gebunden enthalten muss. Auch die Bildung einer Anthranilcarbonsäure, welche P. Friedlaender und S. Wleügel<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Unsere neue Formel für Benzaconin,  $C_{31}H_{45}NO_{11}$ , ist nicht, wie Hr. Freund behauptet, allein auf die Analyse des Aurichlorderivats (dessen Existenz er, nebenbei erwähnt, bestreitet) begründet, sondern stützt sich hauptsächlich auf den Beweis, dass gerade ein Molekül Essigsäure die Bildung von Aconitin begleitet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 15, 2105.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 2227.

aus Anthranil und Chlorkohlensäureäther erhielten und welcher die entsprechende Formel  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ N \end{smallmatrix} . COOH$  zugetheilt wurde, schien mit dieser Auffassung durchaus zu harmoniren. Die Verbindung erwies sich als verschieden von der merkwürdigen Anthroxancarbonsäure, dem Oxydationsproduct des Anthroxanaldehyds, welchen A. Schilling und S. Wleügel<sup>1)</sup> neben Anthranil unter den Zersetzungsproducten der *o*-Nitrophenyloxacrylsäure beobachteten, und für welche die Constitution  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C . COOH \\ > O \\ N \end{smallmatrix}$  sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Nach neueren Beobachtungen wird man indessen den Argumenten, welche uns damals für die Aufstellung der Anthranilformel fast zwingend erschienen, keinen so grossen Werth mehr beilegen dürfen.

Anthranilcarbonsäure erwies sich nach den Untersuchungen von E. v. Meyer<sup>2)</sup>, Th. Bellmann<sup>3)</sup>, R. Dorsch<sup>4)</sup>, W. Panaotovic<sup>5)</sup> und G. Schmidt<sup>6)</sup> als zweifellos identisch mit der von H. Kolbe<sup>7)</sup> durch Oxydation von Isatin dargestellten Isatosäure. Dieselbe Verbindung erhielten ferner St. Niementowski und Br. Rosanski<sup>8)</sup> aus Anthranilsäure und Chlorameisensäureäther. Fasst man diese Beobachtungen zusammen, so ist in der That die von den letztgenannten Forschern für Isatosäure (Anthranilcarbonsäure) aufgestellte Formel  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO-O \\ NH . CO \end{smallmatrix}$ , welche namentlich ihre Bildung aus Isatin verständlich macht, nicht unwahrscheinlich.

Auf die Constitution des Anthranils selbst scheint uns durch die schönen Untersuchungen von E. Bamberger über aromatische Hydroxylaminderivate ein neues Licht geworfen. Fasst man das Anthranil als das innere Anhydrid der Anthranilsäure auf, so bleibt der Mechanismus seiner Bildung aus *o*-Nitrobenzaldehyd schwer verständlich, da es nicht gelingt, die Verbindung durch Wasserabspaltung aus Anthranilsäure zu erhalten. Nimmt man dagegen an, dass *o*-Nitrobenzaldehyd bei der Einwirkung von Zinn und Eisessig zunächst in  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} COH \\ NH . OH \end{smallmatrix}$  übergeht, so ist es leicht begreiflich, dass sich hieraus durch Wasserabspaltung eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_7H_5NO$  bildet, nachdem E. Bamberger gezeigt hat, dass sich Phenylhydroxylamin mit Benzaldehyd in derselben Weise ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2222.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 30, 484.

<sup>3)</sup> ibid. 33, 18.

<sup>4)</sup> ibid. 33, 32.

<sup>5)</sup> ibid. 33, 57.

<sup>6)</sup> ibid. 36, 370.

<sup>7)</sup> ibid. 30, 467.

<sup>8)</sup> Diese Berichte 22, 1672.

einigt<sup>1)</sup>. Die Bildung eines Hydroxylaminderivates durch das genannte Reductionsmittel ist nicht weiter auffallend, wenn dasselbe auch in anderen Fällen die Nitrogruppe meist in die Amidogruppe überführt, da es hier durch Anhydridbildung gewissermaassen fixirt und geschützt wird. Uebrigens führen, wie wir schon früher fanden auch andere Reductionsmittel, besonders glatt auch Zinkstaub allein, *o*-Nitrobenzaldehyd in Anthranil über.

Wir sind deshalb der Ansicht, dass das Anthranil nicht als das Anhydrid der Anthranilsäure, sondern des isomeren Phenylhydroxylaminaldehyds zu betrachten ist und halten die Formel III für die wahrscheinlichste, ohne übrigens angesichts der offenbar sehr labilen Lagerung der Atome grosses Gewicht darauf zu legen. Die Vorgänge, die zur Bildung von Anthranil führen, dürften übrigens auch für die Erklärung einiger bisher räthselhafter Synthesen der Indigoreihe von Wichtigkeit sein.

Die naheliegenden experimentellen Consequenzen aus Obigem zu ziehen haben wir unterlassen, weil E. Bamberger<sup>2)</sup> bereits die Untersuchung der isomeren Hydroxylaminaldehyde angekündigt hat und wir möchten hier nur noch berichtend bemerken, dass Anthranil von Mineralsäuren nicht verharzt wird, wie früher angegeben, sondern in reinem Zustand dagegen eine auffällige Beständigkeit zeigt.

Die Bildung des Anthranils stand vereinzelt da, bis C. Liebermann und G. H. Grüne<sup>3)</sup> nachwiesen, dass auch die sog. Azopiansäure von Printz — das Reductionsproduct der Nitroopiansäure — als Derivat des Anthranils aufzufassen sei. Wie wir im Folgenden zeigen, ist die Bildung von Anthranilen aus substituirten *o*-Nitrobenzaldehyden eine ganz allgemeine. Die in bekannter Weise dargestellten Verbindungen besitzen im Wesentlichen die Eigenschaften der Muttersubstanz.

Dichloranthranil, Cl : C : N : Cl = 1 : 2 : 3 : 4.

Als Ausgangsproduct diente Dichlorbenzaldehyd, den wir nach den Angaben von R. Gnehm (diese Berichte 17, 753) durch Nitriren mittels Salpeterschwefelsäure in Dichlor-*o*-nitrobenzaldehyd überführten. Die Reduction erfolgte wie für Anthranil mit Zinn und Eisessig, Isolirung und Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf, mit welchem die Verbindung auffallend leicht flüchtig ist. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, aus denen es in gelblich-weissen Nadelchen vom Schmp. 96—97° erhalten werden kann.

Analyse: Ber. Procente: Cl 37.76.

Gef. » » 38.10.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1556.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 250.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 351, 2299.

Es löst sich in heissen verdünnten Mineralsäuren und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder aus. Von heisser verdünnter Natronlauge wird es beim Durchschütteln allmählich gelöst, doch ist die stattfindende Umwandlung zu Dichloranthranilsäure selbst bei Verarbeitung kleiner Portionen keine ganz glatte. Die Substanz geht mit rother Farbe in Lösung, aus der durch fractionirte Fällung mit verdünnter Salzsäure harzige Producte entfernt werden können. Die Säure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, gereinigt und bildet feine weisse Nadelchen, die sich an der Luft leicht bräunen. Schmp.  $152^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_6H_2Cl_2NH_2COOH$ .

Procente: N 6.8.

Gef. » » 7.1.

#### *m*-Methoxyanthranil.

Wir fanden dass die Nitrirung von *m*-Methoxybenzaldehyd keine so heikle Operation ist, wie sie F. Rieche (diese Berichte 22, 2348) schildert.

Zweckmässig trägt man den Aldehyd (25 g) auf einmal in stark unter  $0^{\circ}$  abgekühlte Salpetersäure spec. Gew. 1.46 (5 Th.) ein und überlässt die Lösung bei  $+10^{\circ}$  eine Stunde sich selbst. Trennung der isomeren Nitroaldehyde durch Benzol. Das dem Nitromethoxybenzaldehyd vom Schmp.  $102^{\circ}$  entsprechende Anthranil erhielten wir als mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtiges Oel von angenehm aromatischem Geruch.

Quecksilberchlorid liefert eine schwer lösliche in weissen Büscheln krystallisirende Doppelverbindung vom Schmp.  $185^{\circ}$ , die durch Wasser partiell dissociirt wird und deshalb aus schwachen Sublimatlösungen umkrystallisirt werden muss.

Analyse: Ber. für  $C_6H_3OCH_3CHNHO + HgCl_2$ .

Procente: Hg 47.6.

Gef. » » 49.7.

#### Methylendioxyanthranil.

Als leicht zugängliches Derivat des *o*-Nitrobenzaldehyds untersuchten wir endlich auch das Nitropiperonal, Schmp.  $95.5^{\circ}$ <sup>1)</sup>, auf sein Verhalten gegen Reductionsmittel und konnten dasselbe in der angegebenen Weise leicht in das zugehörige Anthranil überführen. Letzteres destillirt ziemlich schwierig mit Wasserdämpfen und wird aus dem Destillat durch Aussalzen, Ausäthern oder Zusatz von Sublimat isolirt. Es krystallisirt in feinen weissen, büschelförmig gruppirten Nadelchen vom Schmp.  $110.5^{\circ}$  und liefert mit Quecksilberchlorid eine in kaltem Wasser fast unlösliche, in heissem leicht lösliche Doppelverbindung vom Schmp.  $238^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> R. Fittig und J. Remsen, Ann. d. Chem. 159, 134.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2(O_2CH_2)CNHO$ .

Procente: C 58.8, H 3.6, N 8.58.

Gef. » » 58.6, » 3.1, » 8.52.

Analyse: Ber. für  $C_6H_2(O_2CH_2)CNHO + HgCl_2$ .

Ber. Procente: Hg 46.16.

Gef. » » 45.73.

Die Umwandlung in Methylendioxyanthranilsäure durch Erwärmen mit Natronlauge erfolgt wenig glatt. Die Säure bildet feine bräunliche Prismen (aus verdünntem Alkohol), schmilzt bei  $203^{\circ}$  und giebt ein schön krystallisirendes Kupfersalz.

### 281. P. Friedlaender: Ueber Nitrochinon.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 7. Juni.)

Vor Kurzem beschrieb ich zusammen mit M. Zeitlin<sup>1)</sup> die Zersetzung einiger substituirtten Diazobenzolimide durch conc. Schwefelsäure, bei welcher unter Abspaltung von Stickstoff substituirte Amidophenole entstehen. Ich nahm an, dass bei dieser von P. Griess entdeckten Reaction intermediär Phenylhydroxylaminderivate entstünden, welche sich bei weiterer Einwirkung von Schwefelsäure zu Amidophenolen umlagern konnten, und studirte den Verlauf der Umsetzung bei einigen Substitutionsproducten in der Hoffnung, durch Variiren der Versuchsbedingungen Repräsentanten der damals noch unbekannten Körperklasse zu erhalten.

Inzwischen ist diese Aufgabe durch die schönen Arbeiten von E. Bamberger und Wohl in sehr einfacher und eleganter Weise gelöst. Das Verhalten der Phenylhydroxylaminderivate gegen Säuren bestätigt meine Annahme über den Verlauf der Griess'schen Reaction; da indessen zu erwarten ist, dass die hierbei entstehenden Substanzen mit den Umlagerungsproducten der leichter zugänglichen Phenylhydroxylamine identisch sein werden, habe ich die Reaction nicht noch auf weitere Beispiele angewandt und möchte hier nur kurz auf eine Verbindung zurückkommen, die durch Zersetzen von *m*-Nitrodiazobenzolimid mit Schwefelsäure entsteht und für welche die Formel eines Nitroamidophenols von der Stellung  $NH_2 : NO_2 : OH = 1 : 3 : 4$  wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Bei sehr vorsichtiger Behandlung mit Oxydationsmitteln geht diese Verbindung in Nitrochinon über, zu dessen Darstellung man zweckmässig in folgender Weise verfährt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 192.