

variablen Alkalisalzen des gewöhnlichen Oxyazobenzols die Gleichgewichte der Dibromsalze auch in verschiedenen Medien sich viel schwieriger von der Seite der hier sehr stabilen gelben Salze nach der der roten verschieben lassen. Nur das am stärksten auxochrome Pyridin wirkt auch hier entschieden in diesem Sinne.

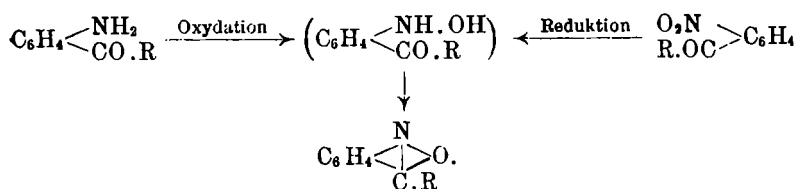
Aus diesen Untersuchungen ergibt sich also, daß die Lösungen von Oxyazobenzolsalzen in allen Medien je nach der Natur der Metalle und der Lösungsmittel optisch sehr stark variieren; sie enthalten Isomerie-Gleichgewichte der in festem Zustand häufig gesondert isolierbaren gelben und roten Salze; in indifferenten Lösungen sind fast nur die gelben Salze, in Alkohol und Wasser merkliche Mengen und in Pyridinlösungen wohl überwiegend die roten Salze vorhanden, deren Menge auch in anderen Medien mit steigender Temperatur auf Kosten der gelben Salze wächst.

9. Eug. Bamberger und Sven Lindberg: Beziehungen der Anthroxansäure (*Iz*-Anthranil-carbonsäure) zum Anthranil.

[16. Mitteilung von E. Bamberger über Anthranil]¹⁾.

(Eingegangen am 20. Dezember 1909.)

o-Aminierte und *o*-nitrierte aromatische Aldehyde und Ketone lassen sich bekanntlich durch gelinde Oxydation bezw. Reduktion in Anthranile (Benz- β , γ -isoxazole) überführen²⁾:



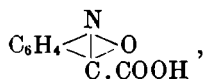
Auf diesem Wege sind Anthranil-, *Iz*-Methylantranil und *Iz*-Phenylantranil auf je zweierlei Art dargestellt worden³⁾.

¹⁾ 15. Mitteilung: Diese Berichte **42**, 1723 [1909].

²⁾ Diese Berichte **36**, 3646 [1903]; Nomenklatur *ibid.* **42**, 1673 [1909].

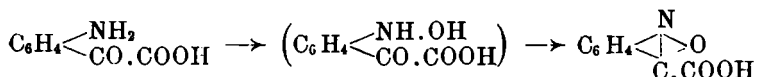
³⁾ Friedländer und Henriques, diese Berichte **15**, 2105 [1882]; Bamberger und Demuth, diese Berichte **36**, 829 [1903]; Bamberger und Elger, diese Berichte **36**, 1611 und 3645 [1903]; Bamberger, *ibid.* **36**, 2043 [1903]; Bamberger und Lindberg, *ibid.* **42**, 1723 [1909].

Zur Bekräftigung der Ansicht¹⁾, daß Anthroxansäure,



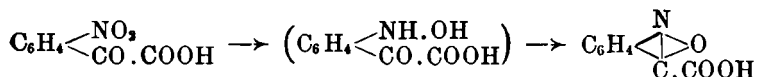
Anthranil-*Iz*-carbonsäure (Benz- β , γ -isoxazol-*Iz*-carbonsäure) ist, haben wir — bereits im Winter 1903/04 — obiges Prinzip der Benzisoxazol-Synthese benutzt, um die Säure nach zwei neuen Methoden zu bereiten.

Wir behandelten Isatinsäure mit Sulfopersäure (Caroschem Reagens). Das Oxydationsprodukt war Anthroxansäure:



Zugleich entstanden *o*, *o'*-Azoxybenzoesäure und *o*-Nitrosobenzoesäure; auf letztere schlossen wir von der grünen Farbe der Lösungen. Die Auffindung dieser Begleiter macht die in vorstehender Gleichung ausgedrückte Annahme, daß *o*-Hydroxylaminophenylglyoxalsäure das erste Oxydationsprodukt der Isatinsäure ist, sehr wahrscheinlich. Ist es doch bekannt, wie leicht sich Arylhydroxylamine zu Azoxy- und Nitrosokörpern oxydieren.

Ferner reduzierten wir *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure mit Zinn und Eisessig und erhielten auch unter diesen Umständen Anthroxansäure:



Die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Säure mit Anthroxansäure ist ein neues Argument für ihre Zugehörigkeit zur Klasse der Anthranile (β , γ -Benzisoxazole). Dies Argument wird durch die kürzlich²⁾ mitgeteilte Umwandelbarkeit der Anthroxansäure in Anthranil noch wesentlich unterstützt.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1660, 1664, 1674, 1708, 1711 [1909].

²⁾ Diese Berichte **42**, 1664, 1665 [1909]; s. dagegen Heller, Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 161, 162, 168 [1908]. Hr. Heller hat diese Tatsache unlängst (Journ. für prakt. Chem. [2] **80**, 323 [1909]) für »falsch« erklärt, da es ihm bei »verschiedentlicher« Wiederholung des von Elger und mir beschriebenen Versuchs nicht gelang, aus Anthroxansäure Anthranil zu erhalten. Ich habe daraufhin jetzt (im November und Dezember 1909) Elgers und meinen Versuch häufig wiederholt und das frühere Resultat mit voller Sicherheit bestätigt. Näheres demnächst im Journ. f. prakt. Chem.

Die von Heller¹⁾ beobachtete, interessante Umlagerung des *N*-Oxyisatins, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N.OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CO}$, in Anthroxansäure beruht vermutlich ebenfalls auf der Zwischenbildung von *o*-Hydroxylaminophenyl-glyoxylsäure.

Experimenteller Teil.

Oxydation von Isatinsäure.

10 g Isatin wurden mit 300 g Wasser und 2.72 g Natriumhydroxyd bis zur vollständigen Lösung erwärmt und dann bei 0° mit 300 ccm neutraler, ebenfalls auf 0° abgekühlter Caroscher Lösung²⁾ versetzt; das Molekularverhältnis von Isatin zu Sauerstoff war 1 zu 1. Die Flüssigkeit färbte sich unter starker Gasentwicklung rotbraun und schied gleichgefärbte Krystalle ab. Nach einwöchentlichem Stehen — die Reaktion war jedenfalls schon früher beendet — wurde die Mutterlauge (m) abgesaugt.

Der Filtrerrückstand (K; 8.5 g, Schmp. 174°) enthielt außer Anthroxansäure *o*, *o'*-Azoxybenzoesäure und Isatin. Unter Zusatz von Tierkohle (T) aus kochendem Wasser umkrystallisiert, ergab er 2.2 g Krystalle (k'; Schmp. 187°), welche sich auf Zusatz von Benzol und konzentrierter Schwefelsäure färbten, also Isatin enthielten; das Filtrat m₁ schied beim reichlichen Ansäuern mit 25-proz. Schwefelsäure 0.5 g gelbe Krystalle (k''; Schmp. 185°) ab; ihre Mutterlauge m₂ diente zum Auskochen der Tierkohle T; aus der erkaltenden Lösung schossen braune Krystalle k³ an (0.7 g, Schmp. 184°). Mutterlauge = m₃.

k', k'', k''' wurden zusammen unter Verwendung von Tierkohle (T₂) aus siedendem Wasser krystallisiert. Die beim Abkühlen erscheinenden, feinen, hellgelben Nadeln 1.2 g (Mutterlauge = m₄) zeigten zwar den Schmelzpunkt der Anthroxansäure, enthielten aber außer Spuren von Isatin noch Azoxybenzoesäure, daher ihr Stickstoffgehalt 7.98 statt 8.59 % betrug. Bei der Behandlung mit kaltem Chloroform blieben 0.14 g reine Azoxybenzoesäure zurück. Sie schmolz konstant bei 254° (Vorbad 215°), übereinstimmend mit einem Sammlungspräparat und einer Mischung beider, und verwandelte sich auf Zusatz von Phenylhydrazin zur alkoholischen Lösung in das

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2343 [1906].

²⁾ Aus unseren Aufzeichnungen ist leider nicht zu entnehmen, ob Magnesia hinzugefügt wurde; wir glauben uns aber bestimmt zu entsinnen, daß das nicht der Fall war.

papierartig verfilzte Salz¹⁾, das auch seinerseits durch den Schmelzpunkt und durch direkten Vergleich mit einem Typ identifiziert wurde. Analyse der Azoxybenzoesäure von Dr. Rudolf:

0.1011 g Sbst.: 9.3 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_5$. Ber. N 9.79. Gef. N 10.04.

Die erwähnte Chloroformlösung hinterließ annähernd 1 g Anthroxansäure, die jedoch Benzol und konzentrierte Schwefelsäure schwach färbte und daher nochmaliger Krystallisation aus siedendem Wasser bedurfte. Die nun isatinfreie Säure — weiße, seidenglänzende Nadeln — war rein; sie schmolz wie ein aus Anthroxanaldehyd²⁾ und ein aus *o*-Nitrosomandelsäurenitril³⁾ dargestelltes Präparat⁴⁾ und wie eine Mischung mit jedem dieser beiden bei 197.5° (Vorbad 160°)⁵⁾ und zeigte alle in der Literatur angegebenen Eigenschaften, denen wir noch die Fällbarkeit der wäßrigen Lösung durch Salzsäure hinzufügen möchten.

0.0831 g Sbst.: 6.5 ccm N (17°, 717 mm).

$C_8H_5NO_3$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.54.

Die Beschreibung der etwas komplizierten Aufarbeitung der Mutterlaugen m , m_3 , m_4 sowie der Tierkohlen T und T_1 , denen die adsorbierten Stoffe durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entzogen wurden, würde zuviel Raum beanspruchen; es genügt die Bemerkung, daß noch weitere Mengen reiner Anthroxansäure und reiner Azoxybenzoesäure und ferner ein schwach gelbliches Krystallgemisch von Azoxy- und Nitrosobenzoessäure erhalten würde, dessen Zerlegung wegen unzureichenden Materials unterbleiben mußte. Die Säuren lösten sich in kaltem Alkohol oder Eisessig fast farblos, in der Hitze mit grüner Farbe auf; auf Zusatz von Anilin schlug diese in Rot um, gerade wie bei einem Präparat reiner Nitrosobenzoessäure.

Die mit der Trennung der einzelnen Reduktionsprodukte verbundenen, durch mehrfache Anwendung von Tierkohle noch erhöhten Verluste gestatten keine genauen Ausbeuteangaben. Erhalten wurden in annähernd reinem Zustand: 1.8 g Anthroxansäure und 0.9 g Azoxybenzoesäure. Außerdem ließen sich — abgesehen von Isatin — verschiedene Gemische von Azoxy- und Nitrosobenzoessäure (im ganzen etwa 0.4 g) isolieren, in denen erstere zu überwiegen schien; eines dieser Gemische zeigte den Schmp. 225°.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 375 [1903].

²⁾ Schillinger und Wleugel, diese Berichte **16**, 2224 [1883].

³⁾ G. Heller, *ibid.* **39**, 2344 [1906].

⁴⁾ Von dem wir einige Gramme der Zuvorkommenheit der Firma Kalle verdankten.

⁵⁾ Der Schmelzpunkt ist sehr von der Erhitzungsart abhängig.

Bei einem zweiten Versuch wurden 2.59 g reine Anthroxansäure und 0.19 g Azoxybenzoesäure erhalten; der quantitativ geringe Rest bestand aus einem Gemenge beider.

Reduktion von o-Nitrophenyl-glyoxylsäure.

Zur Lösung von 4.5 g o-Nitrophenylglyoxylsäure (Schmp. 123°, dargestellt nach Claisen¹⁾ und Shadwell) in 14 g Eisessig werden 4.5 g Zinnfolie hinzugefügt — zunächst auf einmal eine größere Menge, da die Reaktion sonst erst durch Erwärmen in Gang gebracht werden muß; man sorgt durch zeitweises Eintauchen in kaltes Wasser dafür, daß die Temperatur niemals 40° übersteigt. Nach 1½ Stunden — dann ist alles Metall gelöst — wird die dunkelbraungelbe Flüssigkeit mit Wasser gefällt und vom Rückstand R abgesaugt.

Das hellgelbe Filtrat, nach Zusatz verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad eingengt, scheidet 0.1 g Nadeln vom Schmp. 190° und bei weiterem Konzentrieren 0.6 g vom Schmp. 172° ab.

R wird zweimal mit doppeltnormaler Soda ausgekocht und die Extrakte mit Salzsäure übersäuert; aus dem ersten fallen 2 g hellgelbe Nadeln vom Schmp. 190°, aus dem zweiten 0.4 g ebensolche vom Schmp. 186° aus.

Die bei 190° schmelzenden, ziemlich reine Anthroxansäure darstellenden Krystalle (2.1 g) werden vereinigt und aus kochendem Wasser — erst unter Benutzung von Tierkohle, dann ohne diese — umgelöst. Man erhält so reine, konstant bei 197.5° (Vorbad 180°) schmelzende Anthroxansäure; sie wurde an der Hand eines Vergleichspräparats und durch Reduktion zu Isatin (Schmp. 203°) (mit Ammoniak und Ferrosulfat) identifiziert. Aus der Mutterlauge ließ sich eine minder reine Partie vom Schmp. 194° isolieren.

Die erwähnten, bei 172° bzw. 186° schmelzenden Krystallanschlüsse ergaben bei mehrfachem Umlösen aus kochendem Wasser, dem anfangs Tierkohle hinzugesetzt wurde, weitere 0.37 g reine Anthroxansäure.

Analyse von Dr. Reber: 0.1246 g Sbst.: 0.1325 g CO₂, 0.1246 g H₂O.

Analyse von Lindberg: 0.1114 g Sbst.: 8.8 ccm N (16°, 725 mm).

C₈H₅NO₃. Ber. C 58.89, H 3.07, N 8.59.

Gef. » 58.74, » 3.37, » 8.76.

Das Silbersalz fällt in weißen, gelatinösen, beim Erhitzen krystallinisch werdenden Flocken aus, wenn man die Lösung der Säure in der berechneten Menge (reiner) Natronlauge mit Silbernitrat ver-

¹⁾ Diese Berichte 12, 350 und 1945 [1879] Note 1; s. a. Fehrlin, diese Berichte 23, 1577 [1890].

setzt. Da es beim Erhitzen explodiert, wurde es nach der Volhard-Thieleschen Methode¹⁾ analysiert.

0.1053 g Sbst.: 0.0426 g Ag.

$C_6H_4AgNO_3$. Ber. Ag 40.00. Gef. Ag 40.46.

Als die Reduktion der *o*-Nitrophenyl-glyoxylsäure mit Zinn und siedendem Eisessig ausgeführt wurde, entstand auch ein bei 127°

schmelzender Körper, der *N*-Acetyldioxindol, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH.OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array}$, sein.

$N.CO.CH_3$

könnte; wir haben ihn nicht untersucht.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. des Eidgenöss. Polytechnikums.

10. S. Tanatar: Bemerkung zur Abhandlung der HHrn. E. H. Riesenfeld und B. Reinhold über »Die Existenz echter Percarbonate und ihre Unterscheidung von Carbonaten mit Krystall-Wasserstoffsuperoxyd».

(Eingegangen am 20. Dezember 1909.)

Die Verfasser glauben eine Reaktion gefunden zu haben, die angeblich erlaubt, die »echten« Percarbonate von Carbonaten mit Krystall-Wasserstoffsuperoxyd zu unterscheiden. Sie haben bemerkt, daß Kaliumpercarbonat ($K_2C_2O_6$) von Constam und Hansen aus neutralem Jodkalium sofort Jod ausscheidet, während mein Natriumpercarbonat das nicht tut.

Dies Resultat beweist aber nichts und war vorausszusehen. Die Verfasser haben außer Acht gelassen, daß in der Lösung des Kaliumpercarbonats ($K_2C_2O_6$) neben Hydroperoxyd Kaliumbicarbonat vorhanden ist, während in der Lösung meines Natriumpercarbonats Bicarbonate sich nicht bilden. Es ist aber bekannt, daß die Bicarbonate von Kalium und Natrium die gelbe Jodlösung nicht entfärben, während Carbonate das sofort tun unter Bildung von Salzen der unterjodigen Säure. Daher scheidet Hydroperoxyd aus Jodkalium in Gegenwart von Bicarbonaten sofort Jod aus, dagegen ist in Gegenwart von Carbonaten die Jodausscheidung nicht sichtbar, weil das Jod momentan verschwindet und Salze der unterjodigen Säure sich bilden. Sekundär zersetzen sich dann gegenseitig unterjodige Säure und Hydroperoxyd unter lebhafter Sauerstoffentwicklung, was die Verfasser auch wirklich beobachtet haben. Nach der mehr oder minder voll-

¹⁾ Ann. d. Chem. **270**, 19.

²⁾ Diese Berichte **42**, 4377 [1909].