

Neben Chinon-anil entsteht bei der Disproportionierung von Diphenyl-stickstoffoxyd Diphenylamin. Es ist in der Ätherlauge enthalten, von der jene Verbindung abfiltriert wurde. Man läßt den Äther verdunsten, zieht den Rückstand einige Male mit warmem Gasolin aus und isoliert so Diphenylamin in reinem Zustand mit dem Schmp. 54°.

In einigen Fällen ist diese Umwandlung von selbst vor sich gegangen in frisch bereiteten Ätherlösungen des Diphenyl-stickstoffoxyds, aus denen dieses Präparat nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Nach einigem Stehen war Chinon-aniloxyd in prächtigen Nadeln ausgeschieden. Dabei haben wir einmal von 5 g Diphenyl-hydroxylamin aus 2.1 g Chinon-aniloxyd und 1.4 g Diphenylamin erhalten, während der Theorie nach 2.8 g und 1.6 g entstehen sollten. Die Ursache dieser spontanen Veränderung haben wir nicht feststellen können.

### 28. G. Schroeter: Über die Konstitution der Acyl-anthranilsäure-anhydride.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. Dezember 1919.)

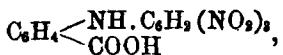
Unter dem Titel »Über die Konstitution der Acylantranile, Lactimide und Lactimone« haben G. Heller und H. Lauth im letzten Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher sie auf der ersten Seite sagen: »Es wird ihr (dem Anhydrid der Anthranoyl-anthranilsäure) vom Darsteller, G. Schroeter, die dem Typus (I.) entsprechende Formel zuerteilt, ohne daß hierfür ein Beweis erbracht wurde.«

Dazu wird nur meine Abhandlung in diesen Berichten 40, 1619 [1916] zitiert. Ich habe mich aber in Gemeinschaft mit O. Eisleb in den A. 867, 101 ff. ausführlicher hierzu geäußert und durch folgende Argumentation einen Beweis für die Struktur der sogenannten »Acyl-antranile« erbracht:

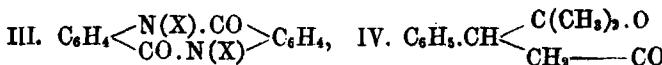
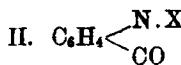
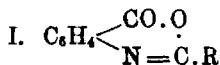
Während alle diejenigen Acyl-anthranilsäuren, welche die Gruppierung .NH.CO. enthalten, welche letztere, wie aus zahlreichen ähnlichen Beispielen hervorgeht, auch in der desmotropen Form .N:C(OH). reagiert, leicht monomolekulare Anhydride bilden, welche, nach gleichfalls zahlreichen Analogien der »Orthokondensation«, sechsgliedrige Orthokondensationsprodukte der Formel I darstellen, geben diejenigen Acyl-anthranilsäuren, welche zu obiger Desmotropie

<sup>1)</sup> B. 52, 2295 [1919].

strukturell nicht befähigt sind, wie Dinitrophenyl-anthraniſsäure, Pi-kryl-anthraniſsäure, Benzolsulfon-, Toluolsulfon- und Naphthylsulfon-anthraniſsäure, z. B.



nicht monomolekulare Anhydride, welche die offenbar nicht existenzfähige Gruppierung II. haben müßten, sondern dimolekulare Anhydride der Formel III., ähnlich den Dipeptid-anhydriden gebaut.

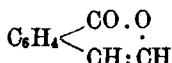


Obschon diese von mir Dianthraniide genannten Substanzen 8-gliedrige Ringsysteme enthalten, haben sie doch kaum mehr »Ringspannung« als die 6-gliedrigen Ringsysteme, infolge der beiden in ihnen enthaltenen Phenylengruppen, wofür gleichfalls Analogien größerer Zahl bekannt sind.

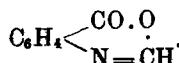
Ich glaube, daß diese Beweisführung der Mehrzahl der Fachgenossen einleuchtend gewesen sein wird.

Heller aber hält unentwegt an dem 4-gliedrigen Ringsystem bei der Formulierung des Anthra nil und der Acyl-anthraniile fest und glaubt einen neuen Beweis für diese Formulierungen in dem Verhalten der Acyl-anthraniile gegen Hydrazinhydrat zu sehen, mit welchem sie Additionsprodukte geben, deren Bildung Heller in verwickelter Weise zu erklären versucht.

Die Bildung dieser Hydrazin-Additionsprodukte ist aber gerade eine Bestätigung für die Lactonformel der sogenannten Acyl-anthraniile; diese können nämlich als Isocumarine betrachtet werden, in denen eine CH-Gruppe des Lacton-Ringes durch Stickstoff ersetzt ist:



Isocumarin

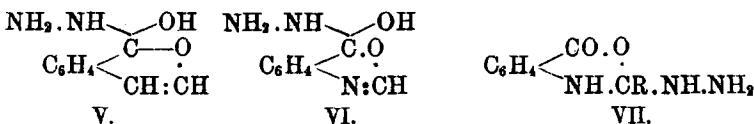


Anhydrid der Formyl-anthraniſsäre.

Daß aber Lactone mit Hydrazin wohlkristallisierende Additionsprodukte geben, ist von Blaise und Luttringer, C. r. 140, 790 sowie von O. Buchholz<sup>1)</sup> und mir bei dem Phenyl-isocapro-

<sup>1)</sup> Inauguraldissertation, Bonn 1911; in einer zusammenfassenden Arbeit über  $\beta$ -Aryl-hydacrylsäuren und deren Umwandlungsprodukte wird demnächst hierüber Näheres mitgeteilt werden.

lacton (IV.) beobachtet worden, dessen Hydrazin-Additionsprodukt mit salpetriger Säure ein öliges Azid liefert, das spontan in Stickstoffwasserstoffsäure und Phenyl-isocaprolacton zerfällt. Die Hydrazin-Additionsprodukte der Lactone und der Acyl-anthrancilsäure-anhydride werden dementsprechend gleichartig zu formulieren sein (V. und VI.), die Hellersche Formulierung (VII.) (l. c.) ist sehr unwahrscheinlich:



## 29. Karl Freudenberg: Über Gerbstoffe.

### III. Chlorogensäure, der gerbstoff-artige Bestandteil der Kaffeebohnen.

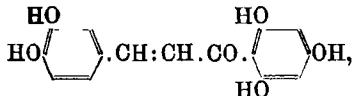
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1919.)

In zahlreichen gerbstoff-artigen Naturstoffen ist gebundene Kaffeesäure festgestellt worden. Ausgehend von der Erfahrung, daß dem Studium der komplizierten, amorphen Gerbstoffe die Erforschung der einfachen Typen vorausgehen muß, habe ich den in der Überschrift genannten krystallinischen Naturstoff untersucht, der diese Säure als Baustein enthält. Er ist bisher der einzige seiner Art<sup>1)</sup>.

Vor 70 Jahren stellte Payen<sup>2)</sup> fest, daß in den Kaffeebohnen mehr als 3 % des gut krystallisierenden Kalium-Coffein-Salzes einer Säure enthalten sind, die er Chlorogensäure nannte, weil sich ihre ammoniakalische Lösung an der Luft grün färbt. Aus der Beschreibung seiner Versuche geht hervor, daß er die Säure nicht ganz rein gewonnen hat. Einigen Fortschritt in dieser Richtung machte Griebel<sup>3)</sup>, der als erster nach mehr als 50 Jahren die Säure wieder in Händen hatte. Aber erst die gründlichen Untersuchungen Gorters<sup>4)</sup> gewährten einen Einblick in die Konstitution der Chlorogensäure.

<sup>1)</sup> Vielleicht würde auch das von Tutin entdeckte Eriodictyol



(Soc. 97, 2058 [1910]), bei der Einwirkung von Alkalien Kaffeesäure abspalten.

<sup>2)</sup> A. ch. [8] 26, 108 [1849]. <sup>3)</sup> Diss., München 1903.

<sup>4)</sup> A. 358, 327, 359, 217 [1908]; Ar. 247, 184 [1909]; A. 379, 110 [1911].