

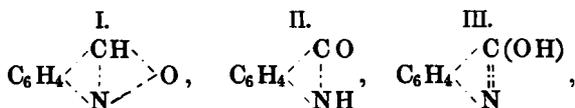
413. Paul Friedländer und S. Wietügel: Zur Constitution des Anthranils.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. in München.]

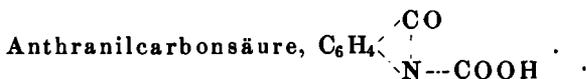
(Eingegangen am 15. August.)

Nachdem durch die vorstehende Untersuchung der nahe Zusammenhang festgestellt war, welcher zwischen dem Anthranil,  $C_7H_5NO$ , dem Reduktionsprodukt des Orthonitrobenzaldehyds<sup>1)</sup>, und der Anthroxansäure,  $C_7H_4NO \cdot COOH$ , besteht, schien es von Interesse, zu untersuchen, ob letztere Verbindung nicht auch auf synthetischem Wege aus Anthranil darstellbar sei.

Von den drei für Anthranil möglichen Strukturformeln,



gestattet nur die erste die Bildung von Anthroxansäure bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Anthranil. Bei Zugrundelegung der zweiten liess sich die Entstehung einer isomeren Anthranilcarbonsäure vorhersehen, während bei Annahme der dritten die Bildung einer Carbonsäure überhaupt nicht zu erwarten war. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch ergab nun zwar nicht das gewünschte Resultat (Bildung von Anthroxansäure), gestattete aber die Formel des Anthranils mit Sicherheit festzustellen, so dass dasselbe jetzt als das Lactam der Anthranilsäure,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$ , aufzufassen ist. Eine weitere Bestätigung dieser schon früher<sup>2)</sup> für die wahrscheinlichste angesprochenen Ansicht ergab sich dann ferner aus dem Studium des Benzoylanthranils, welches nachweisbar die Benzoylgruppe an Stickstoff gebunden enthält.



Anthranil und Chlorkohlensäureäther wirken bei gewöhnlicher Temperatur sowie beim Kochen kaum auf einander ein. Beim Erhitzen im Rohr tritt jedoch, langsam bei  $120^\circ$ , fast momentan bei  $140^\circ$ , unter Braunfärbung der Masse die Abscheidung kleiner Krystalle ein, deren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 2801; XV, 2105.

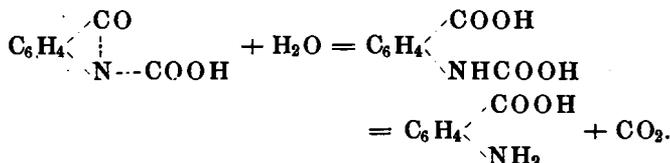
<sup>2)</sup> l. c.

Menge bei Anwendung von überschüssigem Chlorkohlensäureäther (H : 1) ca. 60 pCt. des Anthranils ausmacht.

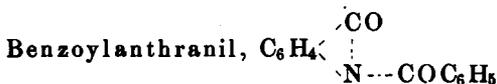
Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig erhält man die Verbindung leicht rein in Form weisser Nadelchen, welche bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferten:

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	Gefunden
C	58.89	58.88 pCt.
H	3.07	3.09 »

Dieselbe besitzt daher die Zusammensetzung der Anthroxansäure, von der sie sich aber in ihrem Verhalten wesentlich unterscheidet. Die Substanz, die wir ihrer Entstehung zufolge mit dem Namen Anthranilcarbonsäure bezeichnen wollen, löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nur schwierig, am leichtesten noch in Aceton und Eisessig. Aus heissem Wasser krystallisirt sie beim Erkalten fast vollständig in feinen Nadeln wieder aus. Sie schmilzt unter Zersetzung bei circa 230° unter Kohlensäureentwicklung, ohne dass hierbei Anthranil zurückgebildet wird. Die Anwesenheit einer Carboxylgruppe ergibt sich aus der Löslichkeit in verdünntem Ammoniak und kohlensauren Alkalien. Mineralsäuren fällen sie nach kurzem Stehen unverändert wieder aus. Charakteristisch ist das Verhalten der Säure gegen Aetzalkalien. Einprocentige Natronlauge löst dieselbe in der Kälte mit schön blauer Fluorescenz unverändert auf. Aber schon nach kurzem Stehen verschwindet die Fluorescenz und der mit Essigsäure angesäuerten Lösung lässt sich jetzt durch Aether eine äquivalente Menge Anthranilsäure entziehen, welche durch ihre bekannten Eigenschaften hinreichend als solche charakterisirt wurde. (Schmp. 144°, Kupfersalz, Ueberführung in Salicylsäure.) Diese Zersetzung verläuft offenbar analog der des Anthranils, welches ebenfalls bei der Behandlung mit wässrigen Alkalien unter Wasseraufnahme in Anthranilsäure übergeht (l. c.). Es bildet sich zunächst Phenylcarbamincarbonsäure, welche die Unbeständigkeit aller bis jetzt bekannten freien Carbinensäuren theilt und sofort in Kohlensäure und Anthranilsäure zerfällt:



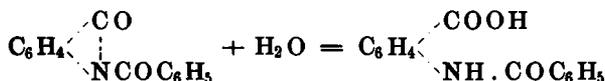
Etwas anders verläuft die Zersetzung der Anthranilcarbonsäure durch heisse, concentrirtere Natronlauge. Neben Anthranilsäure wurde hierbei das Auftreten einer hoch schmelzenden Säure beobachtet, in welcher vermuthlich ein Derivat des Diphenylharnstoffs vorliegt.



Trockenes Anthranil reagirt mit Benzoylchlorid schon bei gelindem Erwärmen unter starker Temperaturerhöhung und lebhafter Salzsäureentwicklung. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse, die zur weiteren Reinigung aus ganz trockenem Benzol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt wird. Man erhält so lange, weisse Nadeln, welche bei der Analyse auf Benzoylanthranil stimmende Zahlen lieferten.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3$	Gefunden
C	75.38	75.03 pCt.
H	4.00	4.01 »

Benzoylanthranil ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Wasser und Ligroin. Es schmilzt bei 122—123° und destillirt bei hoher Temperatur (über 360°) nahezu unzersetzt. Wie das Anthranil, geht auch das Benzoylanthranil sehr leicht unter Wasseraufnahme in (Benzoyl-)Anthranilsäure über. Verdünnte Alkalien lösen die Verbindung beim Erhitzen rasch auf, während sie in der Kälte darin unlöslich ist; ja schon Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bewirkt dieselbe Veränderung; der Schmelzpunkt steigt hierdurch von 123° auf 180—81°, und man erhält reine Benzoylanthranilsäure.



Dieselbe stimmte in ihren Eigenschaften mit synthetisch aus Anthranilsäure und Benzoylchlorid dargestellter<sup>1)</sup> überein, liefert ein schwer lösliches Baryt- und Kalksalz, so wie ein in Wasser fast unlösliches, beständiges Silbersalz von der Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Ag}$ .

	Berechnet	Gefunden
Ag	31.03	30.76 pCt.

Dieses Verhalten erklärt die schon früher beobachtete Bildung von Acetantranilsäure beim Behandeln von Anthranil mit Essigsäureanhydrid und Umkrystallisiren des erhaltenen Produkts aus Wasser, und beweist auf's Neue die geringe Neigung der vieratomigen Kette  $\text{C} \dots \text{C} \dots \text{C} \dots \text{N}$ , einen ringförmigen Schluss zu bilden.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 130.