

bei den einwerthigen Alkoholen die darauf folgende Behandlung der zugehörigen drei Klassen von Oxydationsproducten, und sie befürworten dieselbe Art der Behandlung auch für die Gruppen der mehrwerthigen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte. Damit ist aber auch die Veranlassung zu den in dieser Abhandlung angestellten Betrachtungen und Berechnungen gegeben.

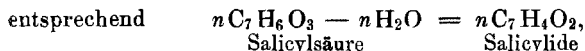
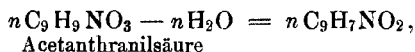
**575. R. Anschütz und O. Schmidt: Ueber die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Acetantranilsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingeg. am 1. October 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

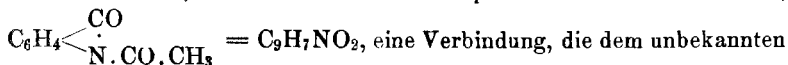
Bekanntlich giebt Salicylsäure bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid Tetrasalicylid und Polysalicylid<sup>1)</sup>. In Gemeinschaft mit Hrn. Greiffenberg prüfte der Eine von uns (Anschütz) die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Anthranilsäure, allein in die Constitution der dabei entstehenden hochschmelzenden Körper haben wir noch keinen Einblick gewinnen können<sup>2)</sup>.

Dagegen verläuft die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Acetantranilsäure insofern ähnlich wie die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure, als Reactionsproducte von der allgemeinen Formel:



entstehen. Nur ist bei den aus Acetantranilsäure erhaltenen Producten  $n = 1$  oder  $= 2$ , und nicht wie bei den Salicyden  $= 4$  oder noch grösser.

Lässt man Phosphoroxychlorid auf Acetantranilsäure oder ihre Ester einwirken, so entsteht als Zwischenproduct zuerst Acetantranil,



Bei weiterer Einwirkung von Phosphoroxychlorid geht aus dem neutralen, unbeständigen Acetantranil durch Polymerisation die beständige Säure  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$  hervor, ein Körper, der also einem Disalicylid

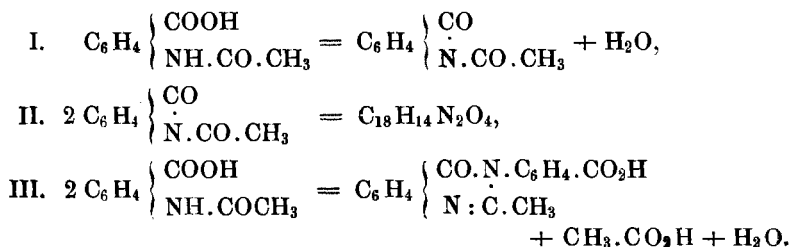
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 273, 73 [1893].

<sup>2)</sup> Vergl. Hrn. Greiffenberg's demnächst erscheinende Inaug.-Dissert.

entsprechen würde. Andere Reactionsproducte wurden nicht aufgefunden.

Wendet man Verdünnungsmittel an, so verläuft neben obigen gleichfalls eintretenden Reactionen noch eine dritte, indem die Acetantranilsäure mit Phosphoroxchlorid ähnlich wie Acetanilid unter Amidinbildung reagirt. Zunächst entstandenes Acetantranil verbindet sich mit Acetantranilsäure, und hierauf wird ein Molekül Essigsäure abgespalten, wodurch Miazinbildung eintritt und ein cyclisches Amidin, die von Kowalski und Niementowski <sup>1)</sup> entdeckte Anhydroäthényldiantranilsäure, entsteht, über deren Constitution in der zweitfolgenden Abhandlung berichtet wird. Oder die Reaction verläuft so, dass sich aus zwei Molekülen Acetantranilsäure unter Austritt von Essigsäure ein Amidin bildet und sich dann unter Abspaltung von Wasser der Miazinring schliesst.

Der Verlauf der Reaction wird demnach durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Die auf der rechten Seite der Gleichungen II und III stehenden Verbindungen werden durch das Phosphoroxchlorid in von uns nicht isolirte Chloride verwandelt, aus denen sie sich bei der schliesslichen Behandlung mit Wasser zurückbilden. Dass das nach Gleichung I entstandene Acetantranil nach Gleichung II in die Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$  übergeht, beweist die weiter unten beschriebene Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Acetantranil.

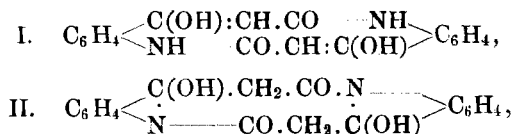
Bei dem Acetantranil konnten wir die Reaction nicht einhalten, wohl aber wird seine Zwischenbildung bei der Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Acetantranilsäure dadurch wahrscheinlich, dass wir aus ihm darstellbare Verbindungen faasten.

Die Untersuchung der Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$  ergab, dass sie eine zweibasische Säure ist, die saure Ester der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{R}$  liefert. Ihre Molekulargrösse ist demnach  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ . Die Säure entsteht leicht aus Acetantranilsäure, deren Estern, sowie aus Acetantranil; sie lässt sich andererseits ziemlich leicht in Anthranilsäure

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1187 [1897].

zurückverwandeln, und aus ihren sauren Estern kann man Acetantranilsäureester gewinnen.

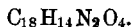
Diese Reactionen führen ungezwungen zu folgenden Formeln:



die zwar allen gefundenen Thatsachen Rechnung tragen, die wir jedoch nur als wahrscheinlich, nicht als sicher bewiesen, hinstellen dürfen.

Darstellung der Säure  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ . Die Darstellung der Säure, die wir einstweilen als *Dianhydrodiacetylantranilsäure* bezeichnen wollen, gelingt leichter bei Anwendung des Acetantranilsäureesters als der Acetantranilsäure selbst. 7 g Acetantranilsäureäthylester werden mit 7 g Phosphoroxchlorid am Rückflusskühler mit freier Flamme ganz schwach erwärmt. Die nach kurzer Zeit eintretende Reaction verläuft ohne fernere Wärmezufuhr von selbst weiter und steigert sich bald so, dass man etwas abkühlen muss. Unter lebhafter Salzsäuregasentwicklung sublimiren bis hoch in das Kühlrohr hinauf weisse Flocken, die wohl Acetantranil enthalten, denn sie riechen nach Mäuseexcrementen. Der Schmelzpunkt des Sublimates und seine Reactionen ergaben, dass es hauptsächlich aus Acetantranilsäure bestand, die wohl aus Acetantranil durch Luftfeuchtigkeit entstanden war. Der Kolbenrückstand, eine blasige, hellgelbe Masse, gab an kaltes Ligroin überschüssiges Phosphoroxchlorid ab und löste sich in Pyridin auf. Die Pyridinlösung schied beim Verdünnen mit Wasser etwas Harz (0.2 g) aus. Die von dem Harz abfiltrirte Lösung wurde mit Salzsäure gefällt. Es fielen 4.65 g eines hellgelben, bei 230—231° unter Zersetzung schmelzenden Pulvers aus, das, aus heissem Eisessig umkrystallisirt, die reine, bei 249—250° schmelzende Säure lieferte. Sie ist schwer in kaltem, leicht in heissem Eisessig löslich, sehr schwer löst sie sich in kaltem Alkohol und ist fast unlöslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Sie löst sich in Soda, Natriumacetat, Ammoniak und Pyridin und wird aus den letzteren Lösungen durch Kohlensäure nicht abgeschieden, während sie durch Salzsäure als käsiger, Chlorsilber-ähnlicher Niederschlag ausgefällt wird. Beim Erhitzen für sich spaltet die Säure Essigsäure ab, und im Rückstand konnte Benzoësäure nachgewiesen werden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub trat, neben dem als Hauptproduct entstehenden Anilin, Benzonitril auf, eine Beobachtung, durch die die Formel II für die Säure befürwortet wird.

0.1270 g Sbst.: 0.3129 g CO<sub>2</sub>, 0.0563 g H<sub>2</sub>O. — 0.1217 g Sbst.: 0.2985 g CO<sub>2</sub>, 0.0556 g H<sub>2</sub>O. — 0.1469 g Sbst.: 0.3609 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O — 0.1380 g Sbst.: 10.24 ccm N (0°, 760 mm). — 0.1407 g Sbst.: 10.28 ccm N (0°, 760 mm). — 0.0897 g Sbst.: 6.7 ccm N (15°, 763 mm).



Ber. C 67.08,

H 4.35,

N 8.70.

Gef. » 67.19, 66.89, 67.00, » 4.92, 5.08, 4.58, » 9.27, 9.16, 8.96.

Titrationen wurden der Hydrolyse wegen in alkoholischer Lösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator ausgeführt. Die fast farblosen Endlösungen wurden durch Wasserzusatz stark roth gefärbt.

0.7351 g, in 300 ccm Alkohol gelöst, verbrauchten 44.72 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge statt 45.66; 0.1518 g, in 150 ccm gelöst, verbrauchten 9.69 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge, statt 9.43; 0.1825 g, in 100 ccm Alkohol gelöst, verbrauchten 10.52 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge, statt 11.34, berechnet auf C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als zweibasische Säure.

**Kupfersalz.** Erwärmt man alkoholische Lösungen der Säure mit alkoholischer Kupferacetatlösung, so wird das Kupfersalz als dunkelsammetgrünes Pulver gefällt.

0.2050 g Sbst.: 0.0407 g CuO. — 0.1415 g Sbst.: 0.0278 g CuO.

HO.Cu.C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. Cu 15.71. Gef. Cu 15.83, 15.66.

Das Ammoniumsalz krystallisirt aus einer mässig concentrirten, wässrig-ammoniakalischen, warmen Lösung der Säure in weissen Nadelchen, die bei etwa 239° unter Zersetzung und Dissociation in Ammoniak schmelzen.

Das Silbersalz fällt als Gallerte aus, die bald in ein weisses Pulver übergeht, wenn man eine Alkali- oder Ammonium-Salzlösung mit Silbernitrat-Lösung versetzt. Die erhaltenen Silbersalze zeigten, je nach dem Grade der Verdünnung der angewendeten Salzlösungen, in Folge von Hydrolyse dieser Salze, einen von 26.2—36.6 pCt. wechselnden Gehalt an Silber, statt 40.25 pCt., die sich aus der Formel C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>Ag<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> berechnen. Durch Behandlung der Silbersalz-Fällung mit Ammoniak entsteht das Ammoniumsalz.

Monoalkylester der Säure von der allgemeinen Formel C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>R' werden erhalten, wenn man Acetantranilsäure mit der gleichen Menge Phosphoroxychlorid und etwa ebenso viel Toluol anderthalb Stunden auf 100—110° unter Rückflusskühlung erhitzt und nach Aufhören der starken Salzsäure-Entwickelung die erkaltete Lösung mit 20 ccm eines Alkohols versetzt. Unter freiwilliger Erwärmung geht der Kolbeninhalt anfangs in Lösung, um später zu krystallisiren. Das Filtrat enthält neben Antranilsäure auch Antranilsäurealkylester. Die erhaltenen Ester der Säure C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sind in kalter Natronlauge unlöslich und gehen durch Erwärmen damit in die Alkalisalze der Säure über. Sie sind in den meisten Lösungs-

mitteln fast unlöslich, schwer löslich in heissem Eisessig, mässig löslich in Pyridin, aus dem sie sich umkrystallisiren lassen.

**Methylester**,  $C_{18}H_{13}N_2O_4 \cdot CH_3$ , wird in weissen, bei  $250-251^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzenden Nadelchen erhalten:

0.1243 g Sbst.: 0.3117 g  $CO_2$ , 0.0559 g  $H_2O$ . — 0.2138 g Sbst.: 0.5289 g  $CO_2$ , 0.0950 g  $H_2O$ . — 0.1262 g Sbst.: 9.7 ccm N ( $24^{\circ}$ , 760 mm).

$C_{19}H_{16}N_2O_4$ . Ber. C 67.86, H 4.76, N 8.39.

Gef. » 68.39, 67.47, » 4.99, 4.94, » 8.6.

**Aethylester**,  $C_{18}H_{13}N_2O_4 \cdot C_2H_5$ , wird in weissen, atlasglänzenden, bei  $227-228^{\circ}$  schmelzenden Nadelchen erhalten:

0.2011 g Sbst.: 0.5010 g  $CO_2$ , 0.0948 g  $H_2O$ . — 0.1880 g Sbst.: 0.4722 g  $CO_2$ , 0.0935 g  $H_2O$ . — 0.1348 g Sbst.: 9.9 ccm N ( $20^{\circ}$ , 754 mm). — 0.1545 g Sbst.: 11.3 ccm N ( $23^{\circ}$ , 754 mm).

$C_{20}H_{18}N_2O_4$ . Ber. C 68.57, H 5.14, N 8.00.

Gef. » 67.94, 68.50, » 5.24, 5.53, » 8.29, 8.13.

**n-Propylester**,  $C_{18}H_{13}N_2O_4 \cdot C_3H_7$ , wird ebenfalls in Form weisser, atlasglänzender, bei  $251^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzender Nadelchen erhalten. Er ist etwas leichter in organischen Lösungsmitteln löslich als die Aethylverbindung.

0.1565 g Sbst.: 0.4012 g  $CO_2$ , 0.0755 g  $H_2O$ . — 0.1967 g Sbst.: 0.5010 g  $CO_2$ , 0.0922 g  $H_2O$ . — 0.1296 g Sbst.: 0.3312 g  $CO_2$ , 0.0672 g  $H_2O$ . — 0.1450 g Sbst.: 9.85 ccm N ( $18^{\circ}$ , 762.5 mm).

$C_{21}H_{20}N_2O_4$ . Ber. C 69.23, H 5.47, N 7.69.

Gef. » 69.92, 69.46, 69.70, » 5.36, 5.21, 5.76, » 7.86.

Die Titration des sehr schwach sauren Esters wurde in einer Pyridin-Lösung vorgenommen und gab auf das Molekulargewicht 364 stimmende Werthe:

0.2884 g in 15 ccm neutralem, nicht mit Phenolphthalein reagirendem Pyridin gelöst, verbrauchten 7.36 ccm  $\frac{n}{10}$ -wässrige Natronlauge, statt 7.92 ccm. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 392 (statt 364).

0.3649 g, in 16 ccm Pyridin gelöst, verbrauchten zur Neutralisation 9.83 ccm  $\frac{n}{10}$ -methylalkoholisches Natriummethylat, statt 10.03 ccm. Daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 371 (statt 364). Durch Zusatz von Wasser zu dieser Lösung trat starke Hydrolyse ein. Durch Säurezusatz fiel der Propylester in reinem Zustand aus der alkalischen Pyridinlösung aus.

Molekulargewichts-Bestimmungen der Säuren wie der Ester, durch Schmelzpunktniedrigung von Phenol und Siedepunktserhöhung von Chloroform ausgeführt, gaben keine übereinstimmenden Werthe. Die Bestimmungen in Phenol gaben nur halb oder dreiviertel so grosse Werthe als der Theorie entspricht, während die Bestimmungen in Chloroform fast doppelt so grosse Werthe lieferten. Eine Aufklärung dieses Verhaltens war uns nicht möglich.

**Phosphoroxchlorid auf Acetantranilsäure in Toluol-Lösung**: 14 g Acetantranilsäure wurden mit 150 g trockenem Toluol und 15 g Phosphoroxchlorid eine Stunde lang im Oelbade unter Rückflusskühlung gekocht. Die anfangs beträchtliche Salzsäureent-

wickelung hatte dann sehr nachgelassen, und im Kolben war eine starke Ausscheidung fester Körper eingetreten. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und stellte entweder eine braune oder eine gelbe, Chlor und Phosphor enthaltende Masse dar, die zunächst mit warmem Ammoniak behandelt wurde. Dabei ging nur ein Theil in Lösung. Darauf wurde angesäuert und das feste Reactionsproduct in verdünntem Alkali aufgelöst, von wenig Harz abfiltrirt, das Filtrat ausgefällt und von neuem filtrirt. Man hatte nunmehr die gefällten Säuren (6 g), das saure Filtrat und die von der ersten Ausscheidung filtrirte Toluollösung zu untersuchen.

Die Säuren wurden durch Behandeln mit Sodalösung in einen in Soda löslichen und in Soda unlöslichen, aber in Natronlauge löslichen Theil zerlegt. Die in Soda unlöslichen Säuren (1.6 g) gaben nach der Krystallisation aus Eisessig und Alkohol einen gelblich-weissen, bei 256° unter Zersetzung schmelzenden Körper, der nicht weiter untersucht wurde.

Die aus der Sodalösung abgeschiedene Säure erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig als die *Dianhydrodiacetylanthraniisäure*,  $C_{18}H_{14}N_2O_4$ .

Macht man das saure Filtrat mit wenig Ammoniak schwach alkalisch, so scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der aus Eisessig in weissen, bei 247° schmelzenden Nadelchen krystallisirt, die in warmer, verdünnter Salzsäure und in Alkalien löslich sind. Die Verbindung erwies sich als identisch mit dem Product der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetantranilsäure, der sogen. Anhydroäthyldianthranilsäure von Kowalski und Niementowski, von der wir in den folgenden Abhandlungen zeigen, dass sie *o-Carboxyl-phenyl-methyl-oxophenylenniazin*,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 H \\ N = C \cdot CH_3 \end{array} \right.$ , ist.

Die filtrirte Toluollösung des Reactionsproductes schied bei längerem Stehen ein gelbes Pulver ab, das wiederum abfiltrirt wurde. Als dieses Product nacheinander mit warmem Ammoniak, Salzsäure, Alkalilauge und wieder mit Salzsäure behandelt wurde, ging es schliesslich fast völlig in Lösung. Die filtrirte Lösung wurde mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und dann eingeeengt, wobei sich nach dem Erkalten prächtige, bei 232° schmelzende Krystalle abschieden (1.62 g).

Die Verbindung ist *Methyl-oxophenylenniazin*,  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO \cdot NH \\ N = C \cdot CH_3 \end{array} \right.$ , wie ein Vergleich mit dem nach den Angaben von Weddige dargestellten Körper und die Analyse ergab.

0.1396 g Sbst.: 0.3442 g  $CO_2$ , 0.0618 g  $H_2O$ . — 0.1276 g Sbst.: 20.2 ccm N (15°, 744 mm).

$C_9H_8N_2O$ . Ber. C 67.50, H 5.00, N 17.50.  
Gef. » 67.24, » 4.92, » 18.03.

Durch die Darstellung des Methyloxophenylenmiazins wird die Zwischenbildung von Acetantranil bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Acetantranilsäure sehr wahrscheinlich. Denn das Methyloxophenylenmiazin entsteht, wie in der drittfolgenden Abhandlung gezeigt wird, durch Einwirkung von Ammoniak und Alkali auf Acetantranil.

Die dann noch zurückbleibende Toluollösung hinterliess nach dem Eindunsten im Vacuum einen stark Chlor- und Phosphor-haltigen Rückstand, aus dem nach dem Behandeln mit Wasser nur *Acetantranilsäure* erhalten werden konnte.

Dianhydrodiacetylantranilsäure,  $C_{18}H_{14}N_2O_4$ , aus Acetantranil: 5 g Acetantranil und 5.2 g Phosphoroxychlorid, 2 Stdn. auf  $100^{\circ}$  erwärmt, wirken unter starker Salzsäureentwicklung auf einander ein. Wäscht man das Reactionsproduct mit Wasser, löst es in verdünnter Natronlauge und fällt mit Salzsäure, so gewinnt man 3.4 g eines gelben, bei  $196^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzenden Pulvers. Krystallisirt man einmal aus Eisessig um, so erhält man die bei  $250-251^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzende Dianhydrodiacetylantranilsäure,  $C_{18}H_{14}N_2O_4$ , rein.

Dianhydrodiacetylantranilsäure mit Propylalkohol und Salzsäure: Löst man die Säure  $C_{18}H_{14}N_2O_4$  (3.84 g) in Propylalkohol und leitet vier Stunden lang Salzsäure ein, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag (1.9 g). Durch Wasserzusatz zu der abfiltrirten Reactionsflüssigkeit entsteht eine weitere Abscheidung (1.36 g). Beide wurden vereinigt und mit verdünnter Sodalösung behandelt, um die unveränderte Säure (3.11 g) aufzunehmen. Der Rückstand (0.15 g) stellte fast reinen Propylester dar, der nach einmaliger Krystallisation aus Pyridin den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

Das Filtrat dieser Ausscheidungen enthielt Anthranilsäure, die sich bequem durch Diazotiren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphтол in Form von  $\beta$ -Naphтол-azo-benzol-*o*-carbonsäure (0.08 g) nachweisen liess.

$\beta$ -Naphтол-azobenzol-*o*-carbonsäure,  $C_{10}H_6(OH).N_2.C_6H_4.CO_2H$ , schmilzt bei  $272^{\circ}$  unter Zersetzung. Der aus Anthranilsäure dargestellte Farbstoff krystallisirte aus heissem Eisessig in rothen, verfilzten Nadeln, die bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

0.1317 g Sbst.: 0.3390 g  $CO_2$ , 0.0500 g  $H_2O$ . — 0.1504 g Sbst.: 13.4 ccm N ( $22^{\circ}$ , 755 mm).

$C_{17}H_{12}N_2O_3$ . Ber. C 69.86, H 4.11, N 9.59.  
Gef. » 70.20, » 4.22, » 9.97.

Dieser Farbstoff ist zum Nachweis kleiner Mengen Anthranilsäure sehr geeignet. Durch Behandeln der Dianhydrodiacetantranilsäure mit alkoholischer Natronlauge und Jodmethyl in der Wärme konnte keine Veränderung der Säure festgestellt werden.

Spaltung des Propylesters,  $C_{18}H_{13}N_2O_4 \cdot C_3H_7$ , mit Eisessig und concentrirter Salzsäure: Man kocht zur Spaltung des Propylesters eine Lösung von 3 g Ester in 20 ccm Eisessig und 20 ccm concentrirter Salzsäure anderthalb Stunden am Rückflusskühler. Giesst man hierauf in Wasser, so entsteht ein Niederschlag, der aus der Dianhydrodiacetantranilsäure und dem angewendeten Propylester zusammengesetzt ist. Beide Verbindungen lassen sich durch Behandeln mit verdünnter Sodalösung trennen, in der nur die Säure löslich ist. Neben 0.9 g unverändertem Propylester wurden 0.8 g Dianhydrodiacetantranilsäure erhalten. In dem sauren Filtrat waren noch Anthranilsäure und Acetantranilsäurepropylester enthalten.

Auf Grund der Analysen und des Verhaltens der Dianhydrodiacetantranilsäure und ihrer sauren Ester haben wir die in der Einleitung mitgetheilten Constitutionsformeln aufgestellt, zwischen denen wir nicht entscheiden können. Befremdend bleibt der Ausfall der Molekulargewichtsbestimmungen, sowie die Unmöglichkeit, neutrale Ester zu erhalten. Wir beabsichtigen noch, die Einwirkung von Phosphortri- und Phosphorpenta-Chlorid, von Chlor und von Salpetersäure auf die Dianhydrodiacetantranilsäure und ihre Ester zu untersuchen. Auch wollen wir eine kernsubstituirt Acetantranilsäure mit negativen Atomen oder Atomgruppen, ferner die Monomethylantranilsäure und die Acetylmethylantranilsäure in den Kreis unserer Versuche hereinziehen.

Bonn, August 1902.

---

**576. R. Anschütz und O. Schmidt: Ein Beitrag zur Kenntniss des Anthranils und der Anthranilsäure.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingeg. am 1. Oct. 1902, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Wie wir in der vorhergehenden Abhandlung mittheilten, haben wir, zum Theil gemeinschaftlich mit Hrn. Greiffenberg, die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Anthranilsäure und Acetantranilsäure geprüft. Unter bestimmten Bedingungen entsteht aus Acetantranilsäure mit Phosphoroxychlorid eine bei  $250^{\circ}$  schmelzende Säure, zu der wir auch von dem Acetantranil aus gelangen konnten. Das Acetantranil aber stellten wir auch aus Anthranil dar.

Die bei diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse veranlassten uns, der Frage nach der Constitution des Anthranils näher zu treten,