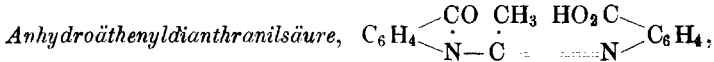


577. R. Anschütz, O. Schmidt und A. Greiffenberg: Ueber die Einwirkung von Anthranilsäure auf Acetantranil.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingeg. am 1. October 1902; mitgetheilt i. d. Sitzung von Hrn. O. Diels.)

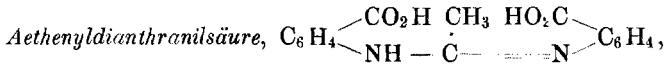
In der vorstehenden Abhandlung von R. Anschütz und O. Schmidt wurde bereits darauf hingewiesen, dass die



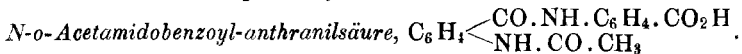
von Kowalski und Niementowski¹⁾ ein Miazin ist und zwar das *o*-Carboxyphenyl-methyloxophenylmiazin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$

Im Nachfolgenden erbringen wir für diese Auffassung den zwingenden experimentellen Beweis, indem es uns gelang, die sogen. Anhydroäthyldianthranilsäure aus den Körpern unmittelbar darzustellen, aus denen sie sich nach unserer Ansicht beim Erhitzen der Acetylanthranilsäure bildet, nämlich aus Acetantranil und Anthranilsäure.

Daneben entsteht bei dieser Reaction eine Verbindung, welche die HH. Kowalski und Niementowski²⁾ ebenfalls schon unter den Händen hatten und als



auffassten. Dieser Körper ist jedoch



In der That ist die sogen. Aethenyldianthranilsäure nicht zwei-, sondern ein-basisch und entsteht durch Acetyliren der *o*-Amidobenzoylanthranilsäure.

Wie Kowalski und Niementowski fanden, entsteht die sogen. Aethenyldianthranilsäure beim Behandeln der Anhydroäthyldianthranilsäure mit wässriger Kalilauge. Dagegen wird durch Verseifen mit alkoholischem Kali die *o*-Amidobenzoylanthranilsäure neben Anthranilsäure erhalten. Die Constitution der *o*-Amidobenzoylanthranilsäure wurde durch die Spaltung in Anthranilsäure bewiesen, die quantitativ erfolgt.

Es liegt auf der Hand, dass sich weder die *o*-Amidobenzoylanthranilsäure, noch die *o*-Acetamidobenzoylanthranilsäure aus der sogen. Anhydroäthyldianthranilsäure bilden könnten, wenn dieser Verbindung die ihr von Kowalski und Niementowski zugeschriebene Formel zukäme.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1187 [1897].

²⁾ ibid. 1188.

Aufbau der sogen. Anhydroäthyldianthranilsäure aus Acetantranil und Anthranilsäure: 10 g Acetantranil wurden mit 9.2 g Anthranilsäure eine halbe Stunde im Oelbade auf 125° erhitzt. Der zähflüssige, theilweise krystallinische Kolbeninhalt wurde zur Vollendung der Reaction noch 2 Stunden auf 100° erwärmt, wobei er zu einem harten, schwach gelb gefärbten Krystallkuchen erstarrte. Das Rohproduct schmilzt zwischen 160° und 170°; es besteht aus einer Mischung der Anhydroäthyldianthranilsäure und der Äthyldianthranilsäure, oder, wie wir die Körper von jetzt ab bezeichnen, dem *o*-Carboxyphenyl-methyloxophenmiazin und der *N*-*o*-Acetamidobenzoylanthranilsäure. Beide Körper werden durch kochende, verdünnte Salzsäure getrennt, in der sich nur das Miazin löst.

Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Miazins ab, während sich der Rest aus der salzsauren Lösung durch Uebersättigen erst mit Natronlauge, dann mit Essigsäure gewinnen lässt. Das durch Krystallisation aus Alkohol gereinigte *o*-Carboxyphenyl-methyloxophenmiazin schmolz bei 246°.

Die in Salzsäure unlösliche *o*-Acetylamidobenzoylanthranilsäure schmolz, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 224—225° und gab bei der Analyse auf die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_4$ stimmende Werthe:

0.1824 g Sbst.: 0.4302 g CO_2 , 0.0813 g H_2O .

$C_{16}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 64.23, H 4.70.

Gef. » 64.32, » 4.95.

Eine Titration der *o*-Acetylamidobenzoylanthranilsäure, vorgenommen in alkoholischer Lösung mit Phenolphthaleïn als Indicator, gab auf die Formel $C_{16}H_{14}N_2O_4$ stimmende Werthe.

0.3534 g Säure verbrauchten 11.84 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-Kalilauge, was einem Molekulargewicht von 298 entspricht, während sich für die *o*-Acetylamidobenzoylanthranilsäure, $C_{16}H_{14}N_2O_4$, das Molekulargewicht zu 298 berechnet.

Nach der von Kowalski und Niementowski angenommenen Constitution hätte diese Säure die doppelte Menge Alkalilauge verbrauchen müssen.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf *o*-Carboxyphenyl-methyloxophenmiazin. 3 g *o*-Carboxyphenyl-methyloxophenmiazin wurden mit 5 ccm 33-procentiger Kalilauge und 5 ccm Alkohol fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Kaliumsalz der *o*-Amidobenzoylanthranilsäure aus. Durch mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt, gab das Kaliumsalz, bei 110° getrocknet, auf die Formel $C_{14}H_{11}N_2O_3K$ stimmende Werthe.

0.1672 g Sbst.: 0.0496 g SO_4K_2 . — 0.1882 g Sbst.: 0.0546 g SO_4K_2 .

$C_{14}H_{11}N_2O_3K$. Ber. K 13.26. Gef. K 13.29, 13.01.

Aus dem Kaliumsalz lässt sich durch vorsichtige Neutralisation mit verdünnter Essigsäure die *o*-Amidobenzoylanthranilsäure abscheiden, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in schwach hellgelb gefärbten, glänzenden, bei 203° schmelzenden Nadelchen krystallisirt. Bei der Analyse der reinen Säure wurden gut auf die Formel $C_{14}H_{12}N_2O_3$ stimmende Werthe erhalten:

0.2407 g Sbst.: 0.5734 g CO_2 , 0.1138 g H_2O . — 0.2432 g Sbst.: 0.5833 g CO_2 , 0.1072 g H_2O . — 0.2336 g Sbst.: 23.8 ccm N (23°, 756 mm). — 0.2026 g Sbst.: 20.0 ccm N (23°, 758 mm).

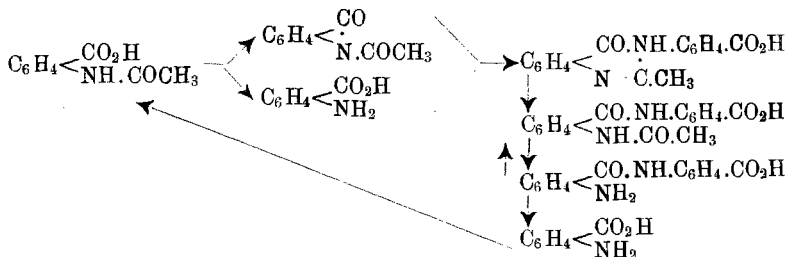
$C_{14}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 65.62, H 4.69, N 10.94.
Gef. » 64.97, 65.41, » 5.25, 4.90, » 11.36, 11.03.

Das Filtrat des *o*-amidobenzoylanthranilsäuren Kaliums wurde angesäuert und ausgeäthert. Der mit Chlorcalcium getrocknete Aether hinterliess ein Gemisch von Anthranilsäure und *o*-Amidobenzoylanthranilsäure, das durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt werden konnte. Die *o*-Amidobenzoylanthranilsäure ist in Wasser nahezu unlöslich. Setzt man das Kochen des *o*-Carboxyphenylmethyloxophenmiazins mit alkoholischem Kali zu lange fort, so erhält man nur Anthranilsäure. Dagegen blieb das Miazin unverändert, als 4 g mit 5 ccm Salzsäure während 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wurden.

Spaltung der *o*-Amidobenzoylanthranilsäure in Anthranilsäure. 1 g *o*-Amidobenzoylanthranilsäure wurde mit 11 g 10-procentiger Natronlauge drei Stunden gekocht. Beim vorsichtigen Neutralisiren schieden sich 0.45 g bei 145° schmelzender Anthranilsäure aus. Um die Menge der in Lösung verbliebenen Anthranilsäure zu bestimmen, wurde angesäuert, diazotirt und mit alkalischem β -Naphthol gekuppelt. Es entstanden 1.05 g Farbstoff in Form des Natriumsalzes. Der Farbstoff selbst schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 269—270° und war Benzol-azo- β -naphthol-*o*-carbonsäure. Die 1.05 g Natriumsalz entsprechen 0.44 g Anthranilsäure, von der demnach aus dem einen Gramm *o*-Amidobenzoylanthranilsäure im Ganzen 0.899 g erhalten wurden.

o-Acetylamidobenzoyl-anthranilsäure aus *o*-Amidobenzoylanthranilsäure. 0.5 g *o*-Amidobenzoylanthranilsäure wurden mit 0.2 g Essigsäureanhydrid kurze Zeit auf 100° erwärmt. Die entstandene Verbindung war in Salzsäure unlöslich und schmolz bei 219° unter Zersetzung. Nach einmaligem Umkrystallisiren zeigte sie den Schmelzpunkt 225—226° und erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit der sogenannten Aethenyldianthranilsäure von Kowalski und Niementowski.

Folgende Formelschemata geben die genetischen Beziehungen der in dieser Abhandlung vorkommenden Anthranilsäure-Abkömmlinge wieder:



Berücksichtigt man das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Verhalten der Acetyl- und der Formyl-Anthranilsäure beim Erhitzen, so darf man daraus schliessen, dass auch die von Kowalski und Niementowski aus der Homoacetylanthranilsäure erhaltene, bei 293° schmelzende Verbindung zur Klasse der Phenylenmiazine gehört. Man kann die in unseren beiden Mittheilungen geschilderten Versuchsergebnisse, soweit sie das Erhitzen der Acylanthranilsäuren und die Einwirkung der Anthranilsäure auf Acylanthranile betreffen, dahin zusammenfassen: die letzten Producte dieser beiden Reactionen sind Phenylenmiazine, die sich aus den als Zwischenproduct entstehenden Acylanthranilsäureamiden durch Austritt von Wasser bilden.

Bonn, August 1902.

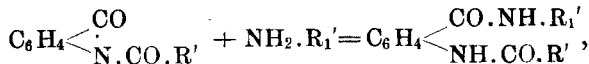
578. R. Anschütz, O. Schmidt und A. Greiffenberg:
Zur Kenntniss der Acylanthranile.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

Von den Reactionen der Acylanthranile war seither nur der Uebergang in Acylanthranilsäuren durch Einwirkung von Wasser bekannt¹⁾.

Wir haben das Verhalten des Acetyl- und Benzoyl-Anthranils gegen Ammoniak und einige primäre Amine untersucht und gefunden, dass zunächst die Amide der betreffenden Acylanthranilsäure entstehen:



¹⁾ Diese Berichte 16, 2229 [1883]; 33, 29 [1900].