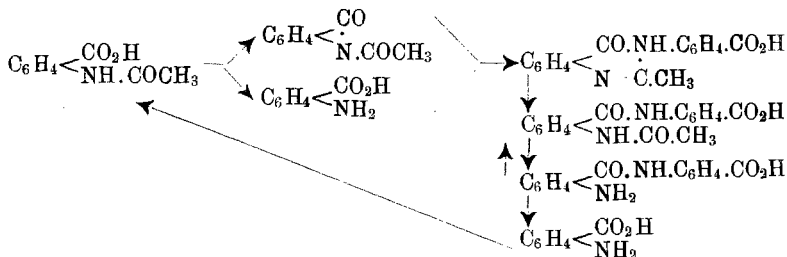


Folgende Formelschemata geben die genetischen Beziehungen der in dieser Abhandlung vorkommenden Anthranilsäure-Abkömmlinge wieder:



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.

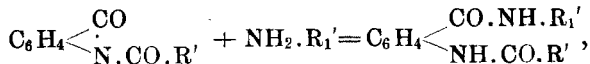
**578. R. Anschütz, O. Schmidt und A. Greiffenberg:**  
**Zur Kenntniss der Acylanthranile.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

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

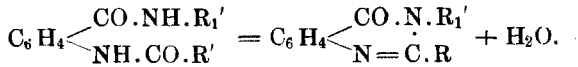
Von den Reactionen der Acylanthranile war seither nur der Uebergang in Acylanthranilsäuren durch Einwirkung von Wasser bekannt<sup>1)</sup>.

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:



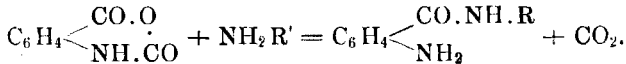
<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2229 [1883]; 33, 29 [1900].

die dann unter Umständen schon während der Reaction in Phenylenmiazine übergehen, unter Abscheidung von Wasser:

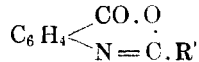


Den Uebergang solcher Säureamide in Phenylenmiazine haben schon früher namentlich Weddige<sup>1)</sup> und M. Körner<sup>2)</sup> festgestellt.

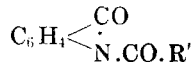
Die Art und Weise, wie sich die Amine an die Acylanthranile anlagern, erinnert an das Verhalten der Amine gegen Isatosäure, wobei gleichfalls Säureamide entstehen unter Abspaltung von Kohlensäure:



Man könnte daher für die Acylanthranile auch eine der Isatosäure entsprechende Formel:



in Betracht ziehen. Allein uns scheint die alte Formel:



mit den gefundenen Thatsachen doch in besserer Uebereinstimmung zu stehen.

Ebenso wie die Amine verhalten sich gegen Acylanthranile: Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Dagegen verlief die Reaction von Hydrazin auf Acetantranil, unter den von uns innegehaltenen Bedingungen, nicht normal; es entstand weder das Acetantranilsäurehydrazid, noch ein entsprechendes Miazin.

Ammoniak auf Acetantranil: 10 g Acetantranil, dessen Bildung aus Anthranil und Darstellung aus Acetantranilsäure in der zweiten dieser vier Abhandlungen beschrieben ist, wurden mit 30 ccm wässrigem Ammoniak in der Kälte verrührt, wodurch es zu meist in ein weisses, bei 172—174° schmelzendes Pulver (6.3 g) verwandelt wird. Der Rest geht als Acetantranilsäure in Lösung. Durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, wird das weisse Pulver in feinen, weissen, bei 177° schmelzenden Nadeln erhalten, die mit dem von Weddige aus *o*-Amidobenzamid durch Acetyliren erhaltenen Acetyl-*o*-amidobenzamid identisch waren, wie wir durch Vergleich mit dem nach Weddige bereiteten Acetyl-*o*-amidobenzamid<sup>3)</sup> und durch folgende Analysen feststellten.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 124 [1885]; 36, 142 [1887].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 36, 158 [1887].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 3057 [1891].

0.1780 g Sbst.: 0.3944 g CO<sub>2</sub>, 0.0930 g H<sub>2</sub>O. — 0.3290 g Sbst.: 45.4 ccm N (20°, 757 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 60.67, H 5.62, N 15.73.  
Gef. » 60.43, » 5.81, » 15.64.

Behandelt man das Acetyl-*o*-amidobenzamid aus Acetantranil mit Alkalilauge, so geht es in das von Weddige auf dieselbe Weise erhaltene, bei 235° schmelzende Methyloxophenylenmiazin<sup>1)</sup> über (Weddige giebt den Schmelzpunkt zu 228° an).

Chlorbestimmungen des salzsauren Methyloxophenylenmiazins gaben folgende Werthe:

0.2443 g Sbst.: 0.1776 g AgCl. — 0.1936 g Sbst.: 0.1412 g AgCl.  
C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O.HCl. Ber. Cl 18.07. Gef. Cl 17.98, 18.05.

In dem Filtrat des Acetyl-*o*-amidobenzamides findet sich neben Acetantranilsäure auch das Methyloxophenylenmiazin. Man trennt die beiden letzteren Körper von einander, indem man das eingeeengte Filtrat mit Salzsäure ansäuert, wodurch ein Gemisch (5 g) von Acetantranilsäure, löslich in Alkohol, und salzsaurem Methyloxyphenylenmiazin, unlöslich in Alkohol, ausfallen.

Anilin auf Acetantranil: *Methylphenyloxophenylenmiazin*,  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} [1] \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ [2] \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right.$  . Erwärmt man 7.4 g Acetantranil mit 4.3 g

Anilin 2 Stdn. auf dem Wasserbade, so entsteht unter Wasserabspaltung ein zähes, gelbes Oel. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man statt des erwarteten Acetyl-*o*-amidobenzanilids das zugehörige Miazin vom Schmp. 147°, ein Chinazolin, das offenbar identisch ist mit dem von C. Paal und Fr. Krecke<sup>2)</sup> durch Oxydation von Methylphenyldihydrochinazolin mit Kaliumpermanganat bereiteten Methylphenylketodihydrochinazolin, für das der Schmp. 143° angegeben wird.

0.2261 g Sbst.: 0.6330 g CO<sub>2</sub>, 0.1218 g H<sub>2</sub>O. — 0.2346 g Sbst.: 25.2 ccm N (23°, 754 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 76.27, H 5.08, N 11.86.  
Gef. » 76.36, » 6.30, » 11.94.

Aus salzsäurehaltigem Wasser krystallisirt das Chlorhydrat in weissen, silberglänzenden Blättchen, die bei 276° unter Zersetzung schmelzen. Zwei Chlorbestimmungen gaben auf die Formel des Methylphenyloxophenylenmiazinchlorhydrats stimmende Werthe:

<sup>1)</sup> Im Hinblick auf das weiter unten beschriebene Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf Acetantranil haben wir den bisher gebräuchlichen Namen *Methyloxyphenylenmiazin* in *Methyloxophenylenmiazin* umgeändert.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 3057 [1891].



Kolbenrückstand erstarrt zu einer gelben Masse. Bei der Destillation unter stark vermindertem Druck gingen unter 16 mm bis 200° 71 g Benzoesäure und etwas Benzoylchlorid über. Bei 230° (Badtemperatur 260°) destillirten 50 g eines schwach gelb gefärbten, bald erstarrenden Oeles über, das aus Alkohol umkrystallisirt wurde und sich mit Wasser in Benzoylanthranilsäure, Schmp. 181°, verwandelte. Eine Stickstoffbestimmung der Letzteren gab einen auf die Formel  $C_{14}H_{11}NO_3$  stimmenden Werth:

0.3618 g Sbst.: 18.8 ccm N (20°, 756 mm).

$C_{14}H_{11}NO_3$ . Ber. N 5.81. Gef. N 5.88.

Als Rückstand bei der Destillation des Benzoylanthranils hinterblieb im Kolben eine zähe, harzige Masse.

Bei der Einwirkung von Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin auf Benzoylanthranil bleibt die Reaction bei der Addition der Basen stehen: es bilden sich die entsprechenden Abkömmlinge des *o*-Amidobenzamides.

Ammoniak auf Benzoylanthranil: *o*-Benzoylamidobenzamid,  $C_5H_4 \left\langle \begin{array}{l} [1] CO.NH_2 \\ [2] NH.CO.C_6H_5 \end{array} \right.$ , schmilzt bei 214—215° unter Zersetzung und entsteht, wenn man Benzoylanthranil (3 g) in absolutem Alkohol löst und in die siedende Lösung trocknes Ammoniak einleitet. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines dicken, schneeweißen Niederschlags, der, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse, lange, fadenförmige Krystalle liefert.

0.2186 g Sbst.: 0.5684 g  $CO_2$ , 0.0968 g  $H_2O$ . — 0.1902 g Sbst.: 20.2 ccm N (25°, 760 mm).

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ . Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.67.

Gef. » 70.29, » 4.92, » 11.78.

Die Identität des so gewonnenen *o*-Benzoylamidobenzamids mit dem von M. Körner<sup>1)</sup> aus *o*-Amidobenzamid mit Benzoylchlorid bereiteten, bei 218—219° schmelzenden Präparat wurde auch durch Umwandlung in das von M. Körner zuerst erhaltene »*β*-Phenyl-*δ*-oxychinazolin«,

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} [1] CO.NH \\ [2] N=C.C_6H_5 \end{array} \right.$ , Schmp. 237°, bewiesen.

Anilin auf Benzoylanthranil: *o*-Benzoylamidobenzanilid,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} [1] CO.NH.C_6H_5 \\ [2] NH.CO.C_6H_5 \end{array} \right.$ , Schmp. 279°, entsteht durch einviertelstündiges Erwärmen von Benzoylanthranil (10.5 g) mit Anilin (4.3 g) im Paraffinbade auf 170°. Die anfangs flüssige Masse erstarrte und zeigte einen Schmelzpunkt von 270—272°; sie ist unlöslich in heissem Eisessig, Alkohol, Benzol, Pyridin, Aceton und Chloroform, löslich

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 36, 155.

in heissem Anilin und in Benzoësäureäthylester. Aus Letzterem krystallisirt das *o*-Benzoylamidobenzanilid in weissen, feinen Nadelchen.

0.1329 g Sbst.: 0.3686 g CO<sub>2</sub>, 0.0717 g H<sub>2</sub>O. — 0.1512 g Sbst.: 0.4214 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O. — 0.1258 g Sbst.: 10.3 ccm N (25°, 762 mm). — 0.2188 g Sbst.: 18.0 ccm N (27°, 762 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.95, H 5.06, N 8.86.

Gef. » 75.64, 76.01, » 5.99, 5.26, » 9.11, 9.05.

Das *o*-Benzoylamidobenzanilid wird auch erhalten, wenn man *o*-Amidobenzanilid, bereitet durch Einwirkung von Anilin auf Isato-säure, mit der Hälfte der äquimolekularen Menge Benzoësäureanhydrid auf 100° erhitzt.

Phenylhydrazin auf Benzoylanthranil: *o*-Benzoylamidobenz-phenylhydrazid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><<sup>[1]</sup>CO.NH.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Schmp. 195°, bildet sich beim allmählichen Erwärmen von Benzoylanthranil (5 g) mit Phenylhydrazin auf 200°. Die Masse wird zuerst flüssig und reagirt dann unter heftigem Aufschäumen. Beim Erkalten erhält man eine röthliche Masse, die pulverisirt, mit Benzol ausgekocht und aus Toluol umkrystallisirt wird. Die so erhaltenen weissen Nadeln gaben bei der Analyse folgende Werthe:

0.1732 g Sbst.: 0.4652 g CO<sub>2</sub>, 0.0782 g H<sub>2</sub>O. — 0.1528 g Sbst.: 0.4074 g CO<sub>2</sub>, 0.0734 g H<sub>2</sub>O. — 0.1628 g Sbst.: 18.6 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.51, H 5.14, N 12.69.

Gef. » 73.25, 72.72, » 5.02, 5.33, » 12.84.

Die Untersuchung der Acylanthranile wird im hiesigen Institut fortgesetzt.

Bonn, Juli 1902.

### 579. A. Wohl: Gasometrische Bestimmungen in Gaskolben. I. Bestimmung eines Gasbestandtheils durch Flüssigkeitsmessung.

[Mittheilung aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. October 1902; vorgetr. in der Sitzung vom Verf.)

Die gasometrische Analyse, und zwar sowohl die eigentliche Gasanalyse, wie auch die Gasvolumetrie, die einen Bestandtheil eines festen oder flüssigen Körpers durch Messung des entwickelten Gases bestimmt, erfolgt in der Praxis ausschliesslich unter Benutzung von Verfahren, bei denen das Volumen des Gases direct abgelesen wird. Diese Methoden sind vorzüglich durchgebildet, aber mit einigen Nachtheilen verknüpft, die von dem Princip untrennbar sind. Dazu gehören die geringe Handlichkeit von Gasmessröhren, die für einigermaassen genaue Bestimmungen auch calibriert werden müssen, die Be-