

Somit hat die Verbindung eine dem Acetylaceton-Reactionsproduct vollkommen analoge empirische Zusammensetzung. Wenn es nun auch bis jetzt weder gelungen ist, die Substanz auf ätherfreiem Wege zu erhalten¹⁾, noch ein anderes Doppelsalz derselben darzustellen²⁾, so glaube ich doch, da ihre Eigenschaften denen der Acetylacetonverbindung zum Verwechseln ähnlich sind, eine analoge Doppelsalzformel $(\text{Acet}_3\text{Ti})_2\text{TiCl}_6$ ³⁾ für sie annehmen zu dürfen. Damit käme die Verbindung ebenfalls in Analogie mit der von Rosenheim, Loewenstamm und Singer⁴⁾ beschriebenen Acetessigester Verbindung von Siliciumtetrachlorid, Acet_3SiCl , HCl .

Ueberhaupt drängt sich lebhaft ein Vergleich mit den entsprechenden Siliciumverbindungen auf. Auch hier beim Titan finden wir die ausgesprochene Tendenz, Trisubstitutionsproducte zu bilden, und mit dem Eintritt dreier Gruppen eine wesentliche Charakteränderung des vierten Halogenatoms. Die Reactionsproducte von Titanetra-Chlorid oder -Bromid mit Dibenzoylmethan werden sich voraussichtlich noch genauer untersuchen lassen, als es mit den vorliegenden Körpern möglich war.

Sehr wahrscheinlich ist es, dass auch die Acetylacetonverbindungen des Zinns und Antimons, Ac_3SnCl_2 und Ac_3SbCl_4 , als trimolekular aufgefasst werden müssen.

90. Br. Pawlewski: Ueber die Beständigkeit der Anthranilsäure und einige Derivate dieser Säure.

(Eingegangen am 5. Februar 1904.)

Der amphotere Charakter der Anthranilsäure ermöglicht eine ganze Reihe Condensationsreactionen. Hierbei reagirt entweder die eine oder die andere der charakteristischen Gruppen, NH_2 und COOH , der Anthranilsäure, oder auch beide zugleich. Bei den Condensationen mit derselben haben verschiedene Chemiker öfters sehr hohe, die Zer-

¹⁾ Lässt man die Reaction in Chloroform vor sich gehen, so entsteht zwar eine rothe Lösung, aus derselben wurde jedoch nichts Krystallinisches isolirt.

²⁾ Eisen verdrängt Titan aus der Essigester Verbindung.

³⁾ Acet bedeutet $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$.

⁴⁾ loc. cit.

setzungstemperatur der Anthranilsäure übersteigende Temperaturen angewendet.

Die Bestimmung der Beständigkeit der Anthranilsäure wurde folgendermaassen durchgeführt: Eine bestimmte Menge (1 g) Anthranilsäure wurde 1 Stunde lang im Reagensglas bei constanter Temperatur erhitzt und das sich entwickelnde Kohlendioxyd, über Schwefelsäure getrocknet, im Kali-Apparat aufgefangen. Zum Schluss wurde zum Austreiben des Kohlendioxyds trockne, kohlenstofffreie Luft durch den Apparat geleitet und aus der Gewichtszunahme des Kali-Apparates die Menge des abgeschiedenen Kohlendioxyds (I) und daraus die Menge der zersetzten Anthranilsäure (II) berechnet. Man erhält folgende Zahlen:

t ^o	I.	II.
150 ^o	7.66 pCt.	23.9 pCt.
160 ^o	15.32 »	47.7 »
170 ^o	23.32 »	72.6 «
180 ^o	24.65 »	76.8 »
190 ^o	28.37 »	88.3 »
200 ^o	30.88 »	96.2 »

Vollständige Zersetzung im Sinne der Gleichung:



verlangt = $44 \times 100/137 = 32.11$ pCt. CO_2 und erfolgt beim einständigen Erhitzen auf 205--210^o.

Wenn man also bei verschiedenen Condensationen viel höhere Temperaturen angewendet hat und dennoch Derivate der Anthranilsäure erhielt, so verdankt man es zweierlei Umständen: 1. die Aminogruppe geht leichter und schneller die Reaction ein und verhindert dadurch die Bildung von Anilin, 2. der grosse Druck im Autoclaven oder im zugeschmolzenen Rohr vermindert die Zersetzung der Anthranilsäure.

Die Reactionsfähigkeit der Anthranilsäure hat man sehr eingehend studirt. Ich gebe einige neue Condensationsreactionen in der Amidogruppe an, die meistens zu gefärbten Verbindungen führen.

N-Benzyl-anthranilsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhält man leicht beim Erhitzen bis zum Sieden einer molekularen Mischung von Anthranilsäure und Benzylchlorid in Toluollösung. Sofort nach dem Erwärmen tritt die Reaction ein, und es bildet sich eine weisse Masse. Nach einständigem Erwärmen wurde der Ueberschuss von Toluol abdestillirt und die zurückgebliebene Masse drei Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt dabei dicke, unregelmässige Prismen, die bei 174—176^o schmolzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 74.01, H 5.72, N 6.17.

Gef. » 73.96, » 5.96, » 6.34.

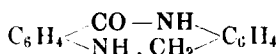
Die *N*-Benzylanthranilsäure haben schon vorher auf anderem, aber weit umständlicherem Wege A. Claus und Fr. Glyckherr¹⁾ erhalten. Der von mir dargestellte Körper besitzt dieselben Eigenschaften und die prächtige Fluorescenz, die von genannten Chemikern beobachtet wurden.

N-*o*-Nitrobenzyl-anthranilsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, habe ich durch zweistündiges Erwärmen bis zum Sieden der alkoholischen Lösung molekularer Mengen Anthranilsäure und *o*-Nitrobenzylchlorid erhalten. Die zuerst farblose Lösung wird am Anfang der Reaction gelb, dann am Schluss dunkler. Man setzt einen Ueberschuss Wasser zu dem Reactionsproduct hinzu, kocht auf, filtrirt und lässt erkalten. Schon nach der ersten Krystallisation erhält man kleine, goldgelbe Nadeln, die bei ca. 200° schmelzen. Nach einer zweiten Krystallisation schmelzen sie bei $205-206^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.29.
Gef. » 61.81, » 4.56, » 10.41.

Die betreffende Verbindung löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Chloroform, Essigsäure, leicht in Ammoniak und Alkalien, garricht in Benzol und Ligroin auf. In starker Schwefelsäure löst sie sich unverändert auf. Vom Wasser wurden nur Spuren derselben aufgelöst.

Durch Reduction dieser Säure und Wasserabspaltung könnte man hoffen, zu der Verbindung



zu kommen.

N-*p*-Nitrobenzyl-anthranilsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, erhält man auf dieselbe Weise, wie die obige isomere Verbindung, indem man *p*-Nitrobenzylchlorid anwendet. Die Mischung färbt sich gelb, und es scheidet sich schon in der Wärme ein fester Körper aus. Nach dreimaliger Krystallisation erhält man eine rothgelbe Masse, die beim Trocknen heller wird. Die Verbindung scheidet sich in Gestalt kleiner Kügelchen aus, die zusammengebackt sind. Sie schmilzt bei $208-210^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.29.
Gef. » 61.67, » 4.61, » 10.32.

Die Ausbeute ist hier schlechter, als bei der analogen *o*-Verbindung; die Löslichkeit in den bei Letzterer genannten Lösungsmitteln ist hier geringer.

¹⁾ Diese Berichte 16, 1283 [1883].

N-*o*-Nitrobenzyliden-anthranilsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, erhielt ich durch zweistündiges Kochen der alkoholischen Lösung molekularer Mengen Anthranilsäure und *o*-Nitrobenzaldehyd unter Rückfluss. Es wurde nach Beendigung der Reaction ein Ueberschuss Wasser zugesetzt, abfiltrirt und krystallisirt. Die sich ausscheidende Verbindung schmilzt bei $170 - 171^\circ$; nach einer zweiten Krystallisation aus Alkohol erhält man kleine, kurze, ziegelfarbige Nadeln, traubenartig zusammengebackt, die bei 165° erweichen und bei $167 - 168^\circ$ schmelzen.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37.

Gef. » 61.91, » 4.00, » 10.35.

Diese nun in viel Wasser mit gelber Farbe lösliche Verbindung löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, leicht in Ammoniak und Alkalien und Salzsäure, stets gelbe Lösungen bildend. In Aether löst sie sich schwer auf, in Ligroin gar nicht.

N-*m*-Nitrobenzyliden-anthranilsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, habe ich ganz analog der oberen isomeren Verbindung erhalten. Die Verbindung kann man aus Alkohol oder Essigsäure krystallisiren. Frisch dargestellt, ist der Körper gelb gefärbt; beim Trocknen wird er heller, bleibt aber stets gelblich. Schmp. $198 - 200^\circ$. Die Löslichkeit ist analog derjenigen der isomeren Verbindung.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37.

Gef. » 62.03, » 3.91, » 10.37.

N-Cinnamyliden-anthranilsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhält man sehr leicht, da die Reaction zwischen Anthranilsäure und Zimmtaldehyd schon in der Kälte vor sich geht, wobei sich das Reaktionsgemisch langsam von selbst erwärmt und kanariengelb färbt. Die Masse habe ich mit Toluol übergossen und während 20 Minuten bis zum Kochen erwärmt. In der Wärme bleibt das Reaktionsproduct in Lösung, beim Erkalten scheidet es sich in Form kleiner, kanariengelber Kügelchen aus. Noch zwei Mal aus heissem Toluol umkrystallisirt, bildet es goldgelbe Täfelchen, die bei $163 - 164^\circ$ schmelzen.

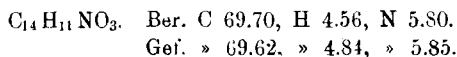
$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$. Ber. C 76.40, H 5.28, N 5.58.

Gef. » 76.35, » 5.42, » 5.68.

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich diese Säure unter Bildung einer schwarzen Masse; längere Zeit auf $110 - 115^\circ$ erhitzt, bildet sie eine geschmolzene, rothe, glasige Masse.

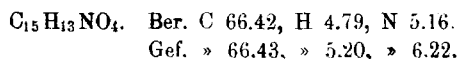
N-Salicyliden-anthranilsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$, erhielt ich ziemlich leicht, aber in schlechter Ausbeute, indem ich Anthranilsäure und Salicylaldehyd in der Kälte auf einander einwirken liess. Die Mischung erwärmt sich und wird roth. Dieselbe

wurde mit Toluol übergossen und noch während 15—20 Minuten bis zum Sieden erhitzt. Das Reactionsproduct giebt bei der Krystallisation aus Alkohol oder Essigsäure stets zwei Körper: einen rothen und gelben. Durch mehrmaliges Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser entfernt man zuerst die Anthranilsäure und erhält schliesslich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser eine hellrothe, mikrokrySTALLINISCHE Verbindung, die bei 202—204° schmilzt.



Die Säure ist ziemlich leicht löslich und giebt gelbe Lösungen.

N-Vanilliden-anthranilsäure, $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})^4(\text{OCH}_3)^3$, erhält man ebenfalls sehr leicht. Schon beim Zusammenreiben im Mörser färbt sich das zuerst farblose Gemisch von Anthranilsäure und Vanillin citronengelb, beim Erwärmen auf dem Wasserbade schmilzt es, nimmt pomeranzengelbe Farbe an, erstarrt und bleibt bei der Wasserbadtemperatur fest. Das Reactionsproduct wurde in Alkohol heiss gelöst und abfiltrirt. Aus der Lösung scheidet sich eine kanariengelbe Masse aus, die, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, bei 171—173° schmilzt. Um eine chemisch reine Verbindung zu erhalten, muss man diesen Körper mehrere Male mit siedendem Ligroin und Aether auskochen. Man erhält dann eine kanariengelbe, amorphe Verbindung, die bei 172—174° schmilzt und folgende Analysenresultate ergibt:



Dieser Körper riecht nach Vanillin und verliert diese Eigenschaft auch nicht durch längeres Trocknen. Er ist ziemlich leicht löslich im siedenden Wasser; in Aether, Benzol, Chloroform löst er sich ziemlich schwer auf. Die Lösungen sind farblos; die alkalischen Lösungen werden mit der Zeit dunkelbraun. In Ligroin löst er sich nicht.

Von den obigen Verbindungen kann man sagen, dass die Einführung zusammengesetzterer aromatischer Reste in die Amidogruppe der Anthranilsäure dem erhaltenen Körper einen chromophoren Charakter ertheilt. Dieser chromophore Charakter wird stärker, wenn alle beide Wasserstoffatome ersetzt werden, oder auch der aromatische Rest auxochrome Gruppen, wie OH, OCH₃, NO₂, enthält.

HHrn. Karol Reutt und Dr. Leon Tochtermann drücke ich für die bei dieser Arbeit geleistete Beihülfe meinen Dank aus.