

diese Beobachtungen anführt, oder ob man durch systematisch angestellte Versuche bestrebt ist, die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens zu ergründen.

Sehr bezeichnend für die ganze Denk- und Sinnesweise meines Gegners ist auch die von ihm in seiner neuesten Erwiderung gemachte Bemerkung, dass er sich ganz ausdrücklich das weitere Studium der Frage wegen der Verschiedenheit der auf verschiedenem Wege dargestellten Carbinole vorbehalte! Ich bin der Ansicht, dass er mir nicht verbieten kann, auch das meinige zur Aufklärung beizutragen.

Auf weitere Widersprüche, die mir bei der Untersuchung anderer Verbindungen, die auch von Hrn. Klages dargestellt wurden, aufgefallen sind, werde ich bei passender Gelegenheit zurückkommen.

Ich schliesse diese Polemik mit dem Wunsch, dass mein Gegner mit der Zeit zu einer objectiveren Beurtheilung der Leistungen anderer gelangen und sich daran gewöhnen möchte, der eigenen Unfehlbarkeit weniger zu vertrauen.

Stuttgart, Laboratorium für allgemeine Chemie der technischen Hochschule, April 1905.

### 288. Br. Pawlewski:

#### Ueber einige Derivate der Anthranilsäure.

(Eingegangen am 15. April 1905.)

Bei weiterer<sup>1)</sup> Untersuchung der Anthranilsäure habe ich eine Reihe neuer Körper erhalten und über einige von ihnen will ich hier berichten.

*N*-Phenylsulfon-anthranilsäure,  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , habe ich erhalten durch einstündiges Erwärmen auf Siedetemperatur der Lösung einer molekularen Mischung von Anthranilsäure und Benzolsulfochlorid in Xylol. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product bis zum Trocknen abgedampft und der Rückstand einige Male aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Es wurden dicke, lange, federförmige, vollkommen farblose Krystalle erhalten, welche bei 214—215° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit zusammenschmolzen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{S}$ . Ber. C 56.31, H 3.97, N 5.05, S 11.55.

Gef. » 55.82, » 4.19, » 5.29, » 11.72.

Dieser Körper ist in kaltem Wasser fast unlöslich; im heissen löst er sich nur unmerklich. In concentrirter Schwefelsäure ist er

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 593 [1904].

ziemlich leicht löslich, färbt jedoch dieselbe weder in der Kälte noch beim Erwärmen; in Ammoniak und Alkalien ist er leicht löslich. In organischen Solventien ist er ziemlich schwer löslich.

Durch Titration in der Wärme wurde die Molekulargrösse zu 273.1 anstatt 277 bestimmt. Das spezifische Gewicht, in Wasser bestimmt, beträgt:

$$d_{20} = 1.4285 \text{ und } d_{20}^4 = 1.4255.$$

*N*-Chloracetyl-anthranilsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ , habe ich erhalten durch zweistündiges Erhitzen bis zur Siedetemperatur einer molekularen, in Benzol gelösten Mischung von Anthranilsäure und Chloracetylchlorid. Nach dem Abkühlen erstarrt die ganze Masse sammt dem Benzol und muss aus einer grossen Menge von Alkohol umkrystallisirt werden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man eine leichte, weisse Masse, die aus langen, dünnen, bei  $186-188^\circ$  schmelzenden und sich beim Zerreiben stark elektrisirenden Nadeln zusammengesetzt war.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3\text{Cl}$ . Ber. C 50.82, H 3.29, N 6.58, Cl 16.70.

Gef. » 50.83, • 3.97, » 6.89, » 16.39.

Durch Titration habe ich die Molekulargrösse zu 205 anstatt der theoretischen von 212.5 bestimmt. Aus dieser Säure wird man wahrscheinlich durch Ersetzung von Cl durch OH, CN,  $\text{CO}_2\text{H}$  andere Körper erhalten können.

*N*-Piperonylen-anthranilsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} > \text{CH}_2$ , wird ziemlich leicht erhalten durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen auf Siedetemperatur einer in Alkohol gelösten Mischung von Piperonal und Anthranilsäure. Beim Erkalten scheidet sich ein fester, schwach gelber Körper ab, der aus unregelmässigen, bei  $196-197^\circ$  schmelzenden Blättchen besteht. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol scheidet sich eine gelbe, feste Masse ab, welche aus Nadeln und Säulen besteht, und die einen niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich  $192-193^\circ$ , hat.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ . Ber. C 66.91, H 4.08, N 5.20.

Gef. » 66.42, » 4.22, » 5.63.

Dieser Körper ist schwer in Toluol löslich und scheidet sich daraus in Gestalt gelber Kügelchen und Körner ab. Ziemlich leicht löst er sich in Eisessig mit gelber Farbe auf. Durch Ammoniak wird dieser Körper vollkommen entfärbt und giebt eine farblose Lösung.

*N*-*p*-Amidobenzyliden-anthranilsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , wurde erhalten durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen bis zur Siedetemperatur einer in Alkohol gelösten molekularen Mischung von Anthranilsäure und *p*-Amidobenzaldehyd. Nach zweimaligem Umkry-

stallisiren aus Alkohol erhält man dunkelrothe Prismen und Nadeln von stahlblauem Schimmer, welche bei 225—227° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{14}H_{12}N_2O_3$ . Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.66.  
Gef. » 70.02, » 5.39, » 12.19.

Dieser Körper ist im allgemeinen, sowie auch besonders in Eisessig ziemlich schwer löslich. Er löst sich in Ammoniak und den Alkalien und giebt fast farblose Lösungen.

*N-p*-Nitrobenzyliden-anthranilsäure,  $CO_2H.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.NO_2$ , habe ich nach zweistündigem Erwärmen bis zum Sieden der alkoholischen Lösung eines molekularen Gemenges von Anthranilsäure und *p*-Nitrobenzaldehyd erhalten. Erst nach starkem Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Reactionsproduct aus; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol erhält man einen farblosen Körper ohne einen bemerkbaren Stich ins gelbliche oder röthliche in Gestalt von Schuppen und Blättchen, welche bei 165—167° schmelzen.

$C_{14}H_{10}N_2O_4$ . Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37.  
Gef. » 61.81, » 3.72, » 10.42.

Die Ausbeute an dieser Säure ist gering.

Früher<sup>1)</sup> habe ich bereits zwei andere isomere Verbindungen aus *o*- und *m*-Nitrobenzaldehyd und Anthranilsäure erhalten, wobei ich an ihnen Nachfolgendes bemerkt habe: Der nach Ersetzung der beiden Wasserstoffatome in der Amidgruppe der Anthranilsäure durch die Arylgruppe erhaltene Körper nimmt einen chromophoren Charakter an, und dieser wird durch die Gegenwart einer auxochromen Gruppe in dem Arylreste verstärkt.

Mit der Vergrößerung der Entfernung der auxochromen Gruppe von der Carboxylgruppe der Anthranilsäure wird der chromophore Charakter immer schwächer. So ist von den drei isomeren Nitrobenzylidenanthranilsäuren

die *o*-Verbindung vom Schmp. 167—168° ziegelroth,  
» *m*- » » » 198—200° gelb,  
» *p*- » » » 165—167° farblos.

Bei anderen Amidobenzoëssäuren verhält sich die Sache anders, worüber ich später noch berichten werde.

Lemberg, k. k. techn. Hochschule.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 593 [1904].