

0.1782 g Sbst.: 0.3824 g CO₂, 0.1312 g H₂O. — 0.1654 g Sbst.: 0.3553 g CO₂, 0.1230 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₅. Ber. C 59.01, H 8.15.
Gef. » 58.68, 58.59, » 8.24, 8.32.

Der Trimethylacetondicarbonsäureäthylester ist im Gemisch mit niederen Methylierungsprodukten von Petrenko-Kritschenko (Ann. d. Chem. **289**, 57 [1896]) dargestellt und auf sein Verhalten gegen Phosphorpentachlorid geprüft worden. Wahrscheinlich ist die hier von uns beschriebene Methode die beste, um den Ester in reinem Zustande zu erhalten. Er gibt mit Eisenchlorid keine Violettfärbung; durch konzentrierte Schwefelsäure wird er nicht kondensiert.

Versuche, den Dimethylcyclobutenololn-carbonsäureester bei Abwesenheit von Alkohol mittels Natrium und Jodmethyl zu methylieren und so den Cyclobutanring zu konservieren, blieben resultatlos: beim Erhitzen des Natriumsalzes in ätherischer Suspension mit Jodmethyl, oder ohne Äther mit einem Überschuß von Jodmethyl im Rohr auf 120° blieb das Salz zum größten Teil unverändert; glatte Methylierung tritt also nur dann ein, wenn der Ring gleichzeitig Gelegenheit hat, sich aufzuspalten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

220. G. Schroeter: Über dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. März 1907.)

In einer Mitteilung »über die Acylierung von Anilinsulfosäuren«, die ich der Gesellschaft vor Jahresfrist vorlegte¹⁾, habe ich gezeigt, daß Benzolsulfonsulfanilsäure und Benzolsulfonaphthionsäure mit diazotirtem *p*-Nitranilin zu echten Azofarben kuppeln, mit den Diazolösungen anderer aromatischer Amine dagegen Diazoniumsalze liefern.

Dieses Resultat veranlaßte mich, auch die Benzolsulfonaminobenzoesäuren auf ihr Kupplungsvermögen zu prüfen.

Ich stellte daher Benzolsulfonanthranilsäure, von der bisher nur eine Anzahl von Derivaten bekannt geworden ist²⁾, dardurch Behandlung von Anthranilsäure in alkalischer Lösung mit Benzolsulfchlorid. Die gewünschte Säure entstand in befriedigender Ausbeute, daneben aber erhielt ich in wechselnder, einigemal in erheblicher Menge

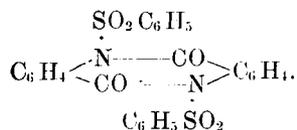
¹⁾ Diese Berichte **39**, 1559 [1906].

²⁾ Vergl. Francke, Journ. für prakt. Chem. [2] **44**, 422 [1891].

einen alkaliunlöslichen Körper, der auch beim Kochen mit verdünnter Lauge nicht gelöst wurde.

Die nähere Untersuchung dieses Nebenproduktes hat die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit gegeben, deren Resultate ich teilweise bereits auf der vorjährigen Naturforscherversammlung in Stuttgart¹⁾ vorgetragen habe.

Es hat sich gezeigt, daß der alkaliunlösliche Körper, welcher aus Benzolsulfochlorid und Anthranilsäure entsteht, ein dimolekulares Anhydrid der Benzolsulfonanthranilsäure ist von der Formel:



Er ist ein Analogon der Salicylide und ähnelt am meisten dem von Anschütz²⁾ entdeckten sogen. Tetrasalicylid, z. B. krystallisiert er wie dieses aus Chloroform in großen, durchsichtigen Krystallen, welche Krystallchloroform enthalten. Durch längeres Kochen mit starker Natronlauge wird das dimolekulare Anhydrid schließlich gespalten und als Natriumsalz der Benzolsulfonanthranilsäure gelöst; durch Erhitzen mit concentrirtem, alkoholischem Ammoniak im Druckrohr auf 100° wird Benzolsulfonanthranilsäureamid gebildet.

Es gelingt nun ganz leicht, die Benzolsulfonanthranilsäure quantitativ in ihr dimolekulares Anhydrid überzuführen, indem man die Säure durch Zusammenschmelzen mit Phosphorpentachlorid in ihr wohlkrystallisierendes, beständiges Chlorid überführt und dieses Benzolsulfon-anthranilsäurechlorid mit Pyridin behandelt: es löst sich in diesem Agens auf, und durch Füllen mit Alkohol oder Wasser erhält man das Anhydrid.

Als Grundkörper dieses Benzolsulfonderivates ist das noch unbekannt dimolekulare Anhydrid der Anthranilsäure,



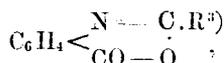
zu betrachten, welchem ich den Namen Dianthranilid geben möchte; das obige Salicylidanalogon ist alsdann mit Dibenzolsulfon-dianthranilid zu bezeichnen.

Das Dianthranilid steht zur Anthranilsäure in derselben Beziehung, wie die sogen. Diacipiperazine zu den α -Aminofettsäuren. Es ist von Interesse, diesen Grundkörper einer neuen Verbindungsklasse kennen zu lernen.

¹⁾ Ztschr. für angewandte Chem. **19**, 1648 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **273**, 94 [1893].

Als monomolekulares Anhydrid der Anthranilsäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ NH \end{array} \right\rangle$, hat man längere Zeit das Anthranil betrachtet; dieses ist zwar auf Grund der Untersuchungen Bambergers vielmehr als Anhydrid des α -Hydroxylaminobenzaldehyds, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH \\ N \end{array} \right\rangle O$, zu betrachten¹⁾, doch hat man durch Acylieren von Anthranil und durch Anhydrisierung von Acylanthranilsäuren »Acylanthranile« dargestellt²⁾, deren Struktur von der alten Anthranilformel abgeleitet wird, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} N.CO.R \\ CO \end{array} \right\rangle$; freilich steht demgegenüber die Formulierung dieser Körper als Metoxazin-Derivate:



welche meines Erachtens mit dem Verhalten dieser Körper in besserem Einklang ist.

Jedenfalls ist es im Hinblick auf diese unstrittenen Strukturfragen von Wichtigkeit, das hypothetische »Dianthranilid« darzustellen, es als Muttersubstanz des oben beschriebenen Salicylidanalogons zu erweisen und mit dem Anthranil zu vergleichen.

Da eine Abspaltung der Benzolsulfongruppe aus dem Dibenzolsulfondianthranilid ohne völlige Spaltung des Ringes nicht möglich war, habe ich das Problem, neuerdings in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Otto Eisleb, auf zwei Wegen zu lösen versucht:

1. Das nach Uhlfelder³⁾ aus Anthranilsäure mit PCl_5 entstehende *N*-Oxychlorphosphin-anthranilsäurechlorid, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH.POCl_2 \\ COCl \end{array} \right\rangle$, wurde mit Pyridin behandelt, in Analogie zu der oben beschriebenen Synthese des Dibenzolsulfondianthranilids aus Benzolsulfonanthranilsäurechlorid. Da jedoch ein Versuch schwer zu reinigende Substanzen ergab, wurde diese Methode vorläufig zurückgestellt.

2. Die Anthranoyl-anthranilsäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} COOH \quad H_2N \\ NH \cdots CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$, wurde zur Wasserabspaltung gebracht.

1) Vergl. indessen Heller, diese Berichte **39**, 2335 [1906] u. a. O.

2) Vergl. Friedländer u. Wleugel, diese Berichte **16**, 2229 [1883]; Bredt u. Hoff, diese Berichte **33**, 29 [1900]; Anschütz und Schmidt, diese Berichte **35**, 3471, 3481 [1902]; Heller, diese Berichte **36**, 4184 [1903] u. a. O.

3) Vergl. A. Angeli, Gazz. Chim. Ital. **30**, II, 270 [1900].

4) Diese Berichte **36**, 1824 [1903].

Die letztere Säure ist zuerst im hiesigen Institut von Anschütz, Schmidt und Greiffenberg¹⁾ durch alkalische Spaltung des Chinazolinderivats erhalten worden, welches aus dem sogen. Acetantranil durch Erhitzen mit Anthranilsäure entsteht; neuerdings ist diese Säure von verschiedenen Chemikern auf verschiedenen Wegen erhalten worden²⁾. Ganz kürzlich hat Hans Meyer³⁾ die Anthranoylanthranilsäure auf einem Wege gewonnen, der demjenigen sehr ähnlich ist, welchen ich schon vor Meyer's Publikation mit Erfolg eingeschlagen hatte.

H. Meyer stellt aus *o*-Nitrobenzoylchlorid und Anthranilsäure in alkalischer Lösung *o*-Nitrobenzoylanthranilsäure und aus dieser durch Reduktion mit Titantrichlorid in alkoholischer Lösung die Anthranoylanthranilsäure dar.

Ich halte die folgende, von mir gebrauchte Methode für mindestens gleichwertig: *o*-Nitrobenzoylchlorid wird in Benzollösung mit Anthranilsäureester verkettet, der Nitrobenzoylanthranilsäureester wird mit Zinnchlorür in salzsaurer, alkoholischer Lösung zu Anthranoylanthranilsäureester reduziert und letzterer zur Anthranoylanthranilsäure verseift. Jeder dieser Prozesse verläuft innerhalb weniger Minuten, insbesondere auch die Reduktion, indem der Anthranoylanthranilsäureester aus der alkoholischen Lösung als leicht zerlegbares Zinndoppelsalz ausfällt.

Alle Darsteller der Anthranoylanthranilsäure geben an, daß der Schmelzpunkt der Säure bei 203° liegt; das ist richtig, allein bisher nicht beobachtet wurde folgendes: wenn man die Säure nur wenige Grade über diesen Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sich Wasser ab, die Schmelze wird allmählich wieder fest und schmilzt nun erst wieder bei sehr hoher Temperatur. Das auf diese Weise erhaltene Wasserabspaltungsprodukt ist nicht einheitlich, sondern besteht aus einem alkohollöslichen Teil und einem in allen Lösungsmitteln überaus schwerlöslichen Anteil.

Eine glattere Abspaltung von Wasser wird erzielt, wenn man die Anthranoylanthranilsäure mit Thionylchlorid digeriert; unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff bildet sich das farblose Chlorhydrat einer schwachen Base, das schon durch Wasser hydrolytisch in Salzsäure und eine kanariengelb gefärbte Substanz zerfällt, welche, in Chloroform- oder Alkohollösung mit Salzsäure behandelt, das Chlorhydrat regeneriert. Diese gelbe Substanz, welche den

¹⁾ Diese Berichte **35**, 3477 [1902].

²⁾ Mohr und Köhler, diese Berichte **39**, 1057 [1906]; Hans Meyer, diese Berichte **39**, 1451 [1906].

³⁾ Ann. d. Chem. **351**, 267 [1907].

Analysen zufolge ein Anhydrid der Anthranoylanthranilsäure ist, schmilzt bei 162°; erhitzt man sie über den Schmelzpunkt auf ca. 180°, so wird sie ohne Gewichtsverlust wieder fest und geht in eine weiße, sehr hochschmelzende, in allen Lösungsmitteln, außer konzentrierter Schwefelsäure, unlösliche Substanz über, die wahrscheinlich identisch ist mit dem oben erwähnten, aus Anthranoylanthranilsäure direkt durch Erhitzen erhaltenen, schwerlöslichen Körper.

Beim Kochen mit Natronlauge sowohl, als mit Salzsäure liefert die gelbe Substanz wieder Anthranoylanthranilsäure. Erwärmt man die gelbe Substanz mit überschüssigem Benzolsulfochlorid, so wird sie zur Hälfte in ihr Chlorhydrat, zur anderen Hälfte in ein Benzolsulfonderivat übergeführt, welches durch Schwerlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet ist und schwach saure Eigenschaften hat; es spaltet sich beim Kochen mit Natronlauge in Benzolsulfonanthranoylanthranilsäure, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, welche in Form ihres Esters auch durch Verkettung von Benzolsulfonanthranilsäurechlorid (s. oben) mit Anthranilsäureester erhalten und durch Thionylchlorid wieder in das in Alkohol schwer lösliche Anhydrid übergeführt wird; aus letzterem ein Dibenzolsulfonderivat zu erhalten, gelang nicht.

Für das gelbe Anhydrid der Anthranoylanthranilsäure kommen zwei Formeln in Betracht: entweder es ist das gesuchte Dianthranilid (Formel 1) oder es ist den sogen. Acylanthranilen (s. oben) an die Seite zu stellen und demgemäß als Anthranoylanthranil (Formeln 2) zu bezeichnen:



Dianthranilid.



Anthranoylanthranil.

Für die Anthranoylanthranil-Formel spricht 1. die relativ leichte Spaltbarkeit zu Anthranoylanthranilsäure, 2. die allerdings schwache Basizität des gelben Körpers und die schwache Acidität seines Benzolsulfonderivates, 3. der Umstand, daß es nicht gelingt, zwei Benzolsulfongruppen einzuführen.

Wenn demnach der gelbe Körper wahrscheinlich nicht Dianthranilid ist, so ist vielleicht die Umwandlung, welche der Körper beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erleidet (s. oben), durch eine Atomverschiebung hervorgerufen, welche den Übergang von Anthranoylanthranil in Dianthranilid darstellt.

Zur endgültigen Entscheidung dieser Fragen hat Hr. Otto Eisleb eine Anzahl von neuen Versuchen angestellt, über deren Ergebnis wir hoffentlich bald berichten können.

In dem soeben erscheinenden Heft 5 dieser Berichte (S. 997) sehe ich eine Arbeit von Ernst Mohr und Fr. Köhler über Acetylierung der Anthranoylanthranilsäure, in welcher die genannten Herren ein Anhydroprodukt der Acetantranoylanthranilsäure beschreiben; wahrscheinlich ist dies ein Acetylderivat des oben beschriebenen Anhydroproduktes der Anthranoylanthranilsäure.

Experimenteller Teil.

Benzolsulfon-anthranilsäure, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH[2] \cdot C_6H_4[1] \cdot COOH$.

50 g Anthranilsäure wurden in 7-prozentiger Natronlauge gelöst und mit 80 g rohem Benzolsulfochlorid in kleinen Portionen unter Turbinieren versetzt; nachdem eine größere Menge Chlorid hinzugefügt worden war, schied sich aus der alkalisch gehaltenen Lösung ein fein, krystallinischer Niederschlag ab, der schließlich nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen ca. 20 g betrug. Aus der alkalischen Lösung wurden 75 g Benzolsulfon-anthranilsäure durch Salzsäure ausgefällt. Letztere bildet nach dem Umkrystallisieren aus 70-prozentigem Alkohol Nadeln, die bei 223° schmelzen.

0.6026 g Säure brauchten 21.75 $\frac{m}{16}$ -NaOH.

$C_{13}H_{11}O_4NS$. Ber. NaOH 14.44. Gef. NaOH 14.43.

Bei einem zweiten Versuch wurden aus 30 g Anthranilsäure und 45 g reinem Benzolsulfochlorid 55 g Benzolsulfonanthranilsäure neben nur 3 g des alkalilunlöslichen Produktes erhalten.

Zum Vergleich stellten wir aus *p*-Aminobenzoesäure und Benzolsulfochlorid in gleicher Weise die *p*-Benzolsulfonamino-benzoesäure, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH[4] \cdot C_6H_4[1] \cdot CO_2H$, dar; alkalilunlösliches Nebenprodukt entstand hierbei nicht. Die Säure krystallisiert aus 60-prozentigem Alkohol in silberglänzenden Blättchen, die bei 212° schmelzen, bei 250° tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Die Titration dieser Säure mit Phenolphthalein und Natronlauge ergab einen erheblich höheren Verbrauch an Lauge als der Theorie entsprach, der Farbenumschlag war unscharf. Noch auffälliger ist der titrimetrische Unterschied zwischen *o*- und *p*-Benzolsulfonaminobenzoesäure bei Anwendung von Poirriers Blau als Indicator: mit Benzolsulfonanthranilsäure war der Farbenumschlag sehr scharf und zeigte den der Theorie entsprechenden Verbrauch von 14.52 % Natronlauge an, bei *p*-Benzolsulfonaminobenzoesäure war der Umschlag sehr unscharf und erst bei Verbrauch von ca. 28 % Natronlauge = 2 Mol. vollkommen.

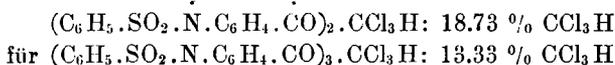
Die Benzolsulfonaminobenzoesäuren zeigen sich hier also als vollkommene Analoga der Oxybenzoesäuren: Salicylsäure titriert sich scharf einbasisch, *p*-Oxybenzoesäure mit Poirriers Blau zweibasisch¹⁾.

¹⁾ Vergl. auch Thiel, Schuhmacher und Römer, diese Berichte **38**, 3860 [1905].

Diese Beobachtung ergänzt sich mit der oben und weiter unten beschriebenen Analogie zwischen dem Salicylid und dem Anhydrid der Benzolsulfonanthranilsäure.



Der alkaliumlösliche Niederschlag, den man bei der Behandlung von Anthranilsäure mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung erhält, ist in Alkohol fast unlöslich, leicht löslich in Phenol, schwerer löslich in Chloroform und noch schwerer in Eisessig, aus dem er in schönen Nadeln krystallisiert, die bei 264° schmelzen. Aus Chloroform erhält man je nach der Schnelligkeit des Ausscheidens kleinere oder größere, stark lichtbrechende, durchsichtige Krystalle, die bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels zuweilen 2—3 cm im Durchmesser erlangen. Sie sehen den Krystallen des Salicylid-Chloroforms ähnlich; in der Tat enthalten sie Krystallchloroform, welches an der Luft zum Teil schnell unter Verwitterung der Krystalle entweicht. Nach dem Abtrocknen zwischen Fließpapier ergaben Krystalle verschiedener Größe und Darstellung beim Erhitzen: 14.07 %, 14.60 %, 14.94 % Chloroform; gepulvertes Material, das 40 Minuten an der Luft gelegen hatte gab: 12.40 % und 12.97 % Chloroform. Da sich für



berechnet, lassen die gefundenen Werte mit Wahrscheinlichkeit auf die letztere Formel schließen. Übrigens schmelzen die chloroformhaltigen Krystalle schon bei 250° unter Dunkelfärbung.

Von den Analysen der chloroformfreien Substanz sei hier nur eine durch Schmelzen mit Na₂O₂ und Natriumcarbonat ausgeführte Schwefelbestimmung angeführt:

0.4134 g Sbst.: 0.3681 g SO₄Ba.

C₂₆H₁₈N₂S₂O₆. Ber. S 12.36. Gef. S 12.23.

Die Molekulargewichtsbestimmung, durch Gefrierpunktserniedrigung in Phenol im Beckmannschen Apparat bestimmt, ergab folgende Werte (von Hrn. O. Eisleb bestimmt):

0.1421 g Sbst.,	12.76 g Phenol:	Δ = 0.165.
0.2849 »	»	Δ = 0.326.
0.4598 »	»	Δ = 0.540.

C₂₆H₁₈N₂S₂O₆. Ber. M 518. Gef. M 506, 513, 500.

Während diese Werte auf die angenommene Formel gut stimmen, gaben Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunktserhöhung in Chloroform Werte, die zwischen 280—360 schwankten. Hier spielt offenbar das Krystallchloroform eine Rolle, welches auch in den gelösten Molekeln eine Koexistenz

führt und für sich eine Erhöhung des Siedepunktes herbeiführt. Ich werde auf diesen Punkt später wieder zurückkommen.

Kocht man 1 g Dibenzolsulfondianthranilid mit 20 ccm 15-prozentiger Natronlauge am Rückflußkühler, so geht es allmählich in Lösung und durch Ausfällen mit Salzsäure erhält man Benzolsulfon-anthranilsäure, die bei 219° schmilzt und auch durch Titration als die genannte Säure erkannt wurde:

0.4726 g Sbst. brauchten 17.5 $\frac{1}{10}$ -NaOH.

Ber. NaOH 14.44. Gef. NaOH 14.79.

Eine rationellere Darstellung des Dibenzolsulfondianthranilids besteht in der Einwirkung von Pyridin auf Benzolsulfonanthranilsäurechlorid, welche weiter unten beschrieben wird.

Derivate der Benzolsulfon-anthranilsäure.

Derivate der Benzolsulfonanthranilsäure sind schon verschiedentlich dargestellt worden: *p*-Toluolsulfon-anthranilsäure, $\text{CH}_3[4]. \text{C}_6\text{H}_4.\text{SO}_2.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H}$, haben Ullmann und Bleier¹⁾ aus Anthranilsäure und *p*-Toluolsulfochlorid in sodaalkalischer Lösung erhalten, ohne jedoch ein alkaliunlösliches Nebenprodukt, wie ich es bei der analogen Darstellung der Benzolsulfonanthranilsäure erhielt, zu bemerken; auch das Chlorid der Toluolsulfonanthranilsäure haben sie in Lösung dargestellt, ohne es zu isolieren.

Das Amid und den Äthylester der Benzolsulfonanthranilsäure hat schon vor längerer Zeit Franke²⁾ aus Anthranilsäureamid und -äthylester mit Benzolsulfochlorid dargestellt. Franke gibt an, daß das Benzolsulfonanthranilsäureamid durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in ein Anhydroprodukt übergeht, dem er die unwahrscheinliche Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO.NH} \\ \text{N=SO}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}$ gibt. Nach meinen vorläufigen Versuchen kann ich diese letztere Angabe Frankes nicht bestätigen, werde jedoch später hierauf zurückkommen.

Schließlich hat Heller³⁾ aus Anthranil und Benzolsulfochlorid ein Produkt vom Schmp. 211—212° erhalten, welches er als Benzolsulfon-dianthranil auffaßt, und das beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge eine Säure vom Schmp. 223° liefert, die nicht analysiert wurde; vielleicht ist diese Säure Benzolsulfonanthranilsäure.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 4274 [1902]; vergl. **39**, 4332 [1906].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **44**, 417 [1891].

³⁾ Diese Berichte **36**, 4184 [1903].

Benzolsulfon-anthranilsäurechlorid,
 $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH[2] \cdot C_6H_4 \cdot COCl$.

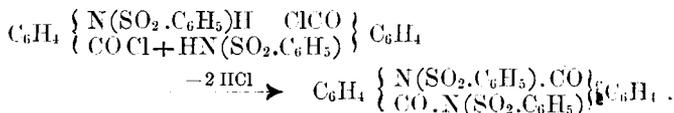
7.3 g Benzolsulfonantranilsäure wurden mit 6 g Phosphorpentachlorid vermischt und auf 140—150° erwärmt, es spaltet sich genau ein Mol. Salzsäure ab, und die klare Schmelze erstarrt beim Erkalten krystallinisch; sie wird durch Waschen mit Petroläther von Phosphoroxychlorid befreit und ergibt 7.5 g Benzolsulfonantranilsäurechlorid, das, aus Benzol umkrystallisiert, schöne, anscheinend luftbeständige Krystalle vom Schmp. 155° bildet.

0.2027 g Sbst.: 0.4228 AgCl.

$C_{12}H_{10}O_3NSCl$. Ber. Cl 12.01. Gef. Cl 11.84.

Das Chlorid löst sich in konzentriertem Ammoniak sehr leicht auf, und beim Ausfällen mit Salzsäure erhält man das Benzolsulfon-anthranilsäureamid vom Schmp. 166—167°, welches in Alkalien leicht löslich ist. In Alkohol löst sich das Chlorid zum Benzolsulfon-anthranilsäureäthylester, Schmp. 92—93°, der merkwürdigerweise in wäßrigen Alkalien sehr wenig löslich ist, jedoch in Toluollösung mit Natrium ein in Blättchen krystallisierendes Natriumsalz $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NNa \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$ gibt.

In Pyridin löst sich das Chlorid ebenfalls unter Gelbfärbung und Selbsterwärmung auf, beim Erkalten scheidet sich dann Dibenzolsulfondianthranilid ab, welches durch Zusatz von Alkohol fast völlig als weißes Krystallpulver ausgefällt wird: aus 32 g Chlorid wurden 26 g des Anhydrids erhalten, welches sich als völlig identisch erwies mit dem oben beschriebenen, aus Anthranilsäure direkt gewonnenen Dibenzolsulfondianthranilid, und dessen Bildung auf diesem Wege folgender Gleichung entspricht:



Anthranoyl-anthranilsäure,
 $NH_2 \cdot [2]C_6H_4 \cdot [1]CO \cdot NH \cdot [2]C_6H_4 \cdot [1]COOH$.

9 g Anthranilsäureäthylester (2 Mol.) und 5 g *o*-Nitrobenzoylchlorid (1 Mol.) wurden in Benzollösung vermischt, unter Selbsterwärmung scheidet sich alsbald Anthranilsäureesterchlorhydrat (5.5 g) aus; die davon abgesogene warme Benzollösung gibt beim Abkühlen und Eindunsten 7.5 g *o*-Nitrobenzoyl-anthranilsäureäthylester, $NO_2[2] \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$, der aus Alkohol in glänzenden, gelblichen Prismen, Schmp. 132°, krystallisiert. Der *o*-Nitrobenzoyl-anthranilsäuremethylester wurde auf analogem Wege dargestellt,

er ist in Alkohol sehr viel schwerer löslich und deshalb zur weiteren Verarbeitung weniger geeignet.

7.5 g *o*-Nitrobenzoylanthranilsäureäthylester wurden in warmem Alkohol gelöst, mit ca. 20 g Zinnchlorür, die in ca. 50 ccm 20-prozentiger alkoholischer Salzsäure gelöst waren, versetzt; unter Selbsterwärmung scheiden sich binnen kurzer Zeit 9.5 g eines Zinndoppelsalzes als weißes Krystallpulver aus, das abgesogen und mit kalter Natronlauge zerlegt wird. Der so erhaltene Anthranoyl-anthranilsäureäthylester, $\text{NH}_2[\text{2}].\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}.\text{NH}[\text{2}].\text{C}_6\text{H}_4[\text{1}].\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, derbe, gelblich gefärbte Prismen, die bei 105—106.8° schmelzen. Der auf analoge Weise dargestellte Anthranoyl-anthranilsäuremethylester, $\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{CH}_3$, schmilzt bei 115° (H. Meyer gibt l. c. den Schmp. 118—119° an). Die Ester lösen sich in verdünnter Salzsäure sehr schwer, beim Erwärmen aber tritt Lösung ein, und beim Erkalten krystallisieren die Chlorhydrate aus, die übrigens auch in heißem Alkohol schwer löslich sind. Das Chlorhydrat des Anthranoyl-anthranilsäuremethylesters, das unscharf bei 175—180° schmilzt, wurde von Hrn. Eisleb analysiert:

0.4700 g Sbst.: 0.2221 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 11.56. Gef. Cl 11.61.

Beim kurzen Erwärmen mit der äquivalenten Menge alkoholisch-wäßriger Natronlauge werden die Anthranoylanthranilsäureester fast quantitativ zu Anthranoyl-anthranilsäure verseift: aus 13 g Anthranoylanthranilsäureester wurden 10.5 g reine Anthranoylanthranilsäure erhalten (Analyse durch Titration).

Die Anthranoylanthranilsäure schmilzt bei 203°, spaltet jedoch schon bei 205° Wasser ab: 2 g Säure wurden längere Zeit auf 205—210° erhitzt, die zunächst flüssige Masse wird allmählich ganz fest während sich an den kälteren Teilen des Röhrchens Wassertröpfchen ansetzen; merkliche Kohlensäureabspaltung trat nicht ein. Der Gewichtsverlust betrug ca. 0.25 g, während für ein Mol. Wasser sich nur 0.14 g berechnen. Der feste Kuchen wurde mit Alkohol ausgekocht und hieterialließ 0.5 g eines grauen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körpers. Die alkoholische Lösung gab mit Sodalösung eine pulvrige Fällung, in der Soda waren nur ganz geringe Mengen gelöst. Die nähere Untersuchung dieser Körper steht noch aus.

Anthranoyl-anthranilsäure-anhydrid.

5 g Anthranoylanthranilsäure wurden mit Benzol befeuchtet und mit 5 g Thionylchlorid versetzt; bei gelindem Erwärmen spalten sich zusammen ca. 2 g $\text{SO}_2 + \text{HCl}$ ab. Das entstehende weiße Produkt

wurde gründlich mit Petroläther gewaschen und wog nach dem Trocknen 5 g. Eine von Hrn. Eisleb ausgeführte Chlorbestimmung dieses als Chlorhydrat eines Anthranoyl-anthranilsäure-anhydrids aufzufassenden Produktes gab folgenden Wert:

0.4440 g Sbst.: 0.2220 g AgCl.

$C_{14}H_{11}N_2O_2Cl$. Ber. Cl 12.93. Gef. Cl 12.36.

Dieses Chlorhydrat wird schon durch Wasser, schneller durch Natronlauge, Sodalösung oder Pyridin, unter Bildung eines gelben Pulvers zerlegt, das in Benzol, Chloroform und Alkohol löslich ist. Aus Alkohol krystallisiert es als schwammige, die ganze Flüssigkeit erfüllende Masse, die aus feinen kanariengelben Nadelchen besteht. Die von Hrn. Eisleb ausgeführten Analysen ergaben folgende Werte:

$C_{14}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 70.54, H 4.23, N 11.80.
Gef. » 69.70, » 4.40, » 11.80.

Leitet man in die alkoholische oder benzolische Lösung des gelben Anhydrids Salzsäure, so fällt unter Entfärbung wieder das Chlorhydrat aus. Beim Kochen mit wäßriger Salzsäure oder Natronlauge geht der gelbe Körper unter Entfärbung in Lösung, und beim Neutralisieren des Reagensüberschusses wird wieder Anthranoylanthranilsäure gefällt, die durch Schmelzpunktbestimmungen identifiziert wurde.

Das gelbe Anhydrid schmilzt bei 162°; erhitzt man 1 g auf 180° während etwa einer halben Stunde, so wird das Produkt wieder vollkommen fest und fast farblos, ohne daß Gewichtsabnahme eintritt, und schmilzt nun erst sehr hoch unter Zersetzung. Es ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, nur in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen, jedoch tritt dabei eine Umwandlung ein, die noch nicht näher untersucht wurde.

Benzolsulfon-Anthranoyl-anthranilsäure-anhydrid.

5 g des gelben Anthranoylanthranilsäureanhydrids wurden mit 5 g Benzolsulfochlorid vermischt und $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt; der Überschuß von Benzolsulfochlorid wurde dann mit Petroläther gewaschen und der Rückstand mit Chloroform extrahiert; ungelöst blieb das Chlorhydrat des gelben Anthranoylanthranilsäureanhydrids (2.8 g); aus der Chloroformlösung mit Petroläther gefällt wurde das Benzolsulfon-Anthranoyl-anthranilsäure-anhydrid (3 g), welches, aus sehr viel heißem Alkohol oder aus Benzol umkrystallisiert, weiße Nadeln bildet, die bei 214—215° schmelzen, in kalter Natronlauge kaum löslich, in alkoholischer Natronlauge dagegen leicht löslich sind und aus dieser Lösung durch Säure wieder ausgefällt werden. Durch Kochen mit Natronlauge entsteht eine sodalösliche

Säure vom Schmp. 222° , deren Konstitution als Benzolsulfonanthranoylanthranilsäure, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH[2] \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH[2] \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, aus ihrer zweiten Bildungsweise hervorgeht.

5 g Benzolsulfonanthranilsäurechlorid, in 50 ccm Benzol gelöst und mit 5.5 g Anthranilsäureäthylester versetzt, geben beim gelinden Erwärmen eine Ausscheidung von 3 g Anthranilsäureesterchlorhydrat, und aus der Benzollösung werden 6 g Benzolsulfon-anthranoylanthranilsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, gewonnen, die, aus ca. 150 ccm kochendem Alkohol umkrystallisiert, weiße Nadeln vom Schmp. 132° bilden. Dieser Ester ist in Natronlauge löslich, wird aber aus der Lösung schon durch Kohlensäure ausgefällt; beim Kochen mit Natronlauge wird der Ester nur sehr langsam und unglatt verseift und in dieselbe Säure, Benzolsulfon-anthranoyl-anthranilsäure, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \end{array} \right\rangle$, Schmp. 222° , umgewandelt, welche aus dem Anthranoylanthranilsäureanhydrid gewonnen wurde. Da die Benzolsulfonaminogruppe in dieser Säure nicht mehr in Nachbarschaft zur sauren Carboxylgruppe steht (wie es bei der Benzolsulfonanthranilsäure der Fall ist), hat sie eine gewisse eigene Acidität; die Titration mit Phenolphthalein und Natronlauge ist unscharf, wie es oben bei der *p*-Benzolsulfonaminobenzoessäure beschrieben wurde, und man verbraucht mehr Lauge, als der Theorie entspricht.

0.3654 g Sbst. brauchten 0.0424 g NaOH.

$C_{20}H_{16}O_5N_2S$. Ber. NaOH 10.10. Gef. NaOH 11.58.

Beim Übergießen mit Thionylchlorid löst sich die Säure unter Entwicklung von Salzsäure und Schwefligsäure auf, und beim Versetzen des erkalteten Produktes mit Petroläther erhält man wieder das Benzolsulfon-anthranoyl-anthranilsäure-anhydrid, Schmp. 214° .

Zum Schluß möchte ich das Gebiet, welches ich in Gemeinschaft mit Hrn. Eisleb zu bearbeiten gedenke, einigermaßen umgrenzen.

Außer der Lösung der oben skizzierten, noch schwebenden Fragen werden wir Derivate des Dianthranilids darzustellen suchen, welche statt der Benzolsulfonreste andere stark negative Reste enthalten. Denn die geschilderte Analogie zwischen Salicylsäure und Benzolsulfonanthranilsäure wird nicht auf letztere beschränkt sein, bekanntlich besitzen auch Di- und Trinitrophenylreste bei der Einführung in eine aromatische Aminogruppe die Eigenschaft, letzterer den Charakter einer Phenolgruppe zu verleihen; vielleicht läßt sich gerade auf dem vorliegenden Gebiet unsere Kenntnis derartiger Fälle erweitern und vertiefen.