

Bleisulfat abfiltriert, wonach das Filtrat zusammen mit 5 ccm Waschwasser 1.894 $\alpha_D^{17} = -3.4^\circ$ zeigte. Die wäßrige Lösung wurde mit Äther extrahiert, wobei eine *l*-Jodbernsteinsäure zurückgewonnen wurde, von welcher 0.5419 g, in Essigäther zu 10 ccm gelöst, eine Drehung von $\alpha_D^{17} = -4.0^\circ$ zeigte, i. e. $[\alpha]_D^{17} = -73.8^\circ$.

Da die zurückgewonnene Säure kaum mehr ganz rein war, wird also weder in eigener noch in jodhaltiger Lösung in Aceton die aktive Jodbernsteinsäure in nennenswertem Grade racemisiert, wohl aber, wenn auch Jodnatrium anwesend ist.

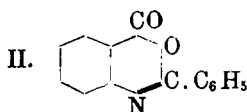
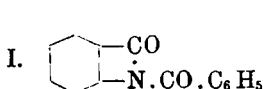
Lund, Medizinisch-chemisches Institut, Juni 1915.

147. Gustav Heller: Über die Konstitution der Acyl-anthranile. 9. Mitteilung über Anthranil¹⁾.

[Mitteil. aus d. Laborat. für angew. Chemie u. Pharmazie der Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 24. Juni 1915.)

Bezüglich der Konstitution der Acylanthranile gehen die Ansichten bisher noch auseinander. Friedländer und Wleügel²⁾ beobachteten, daß Anthranil mit Benzoylchlorid beim Erwärmen reagiert, und sie erteilten dem erhaltenen Benzoyl-anthranil die Formel I. Durch



Erwärmen mit verdünnten Alkalien oder Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Alkohol nimmt die Substanz leicht Wasser auf unter Bildung von Benzoylanthranilsäure. Die Bildung des Benzoylanthranils wird aber erst durch Erhitzen von Anthranil mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 145—150° quantitativ³⁾. Dies erscheint nicht auffallend, da gleichzeitig gezeigt werden konnte, daß in ähnlicher Weise Isatin und Indigo nur schwer acylierbar sind. Beim Benzoylieren von Anthranil in Pyridinlösung wird bei niedriger Temperatur nur 10% der angewandten Base an Benzoylanthranil erhalten⁴⁾, beim Erhitzen auf dem Wasserbade dagegen 75%³⁾.

¹⁾ Vorhergehende Abhandlung B. 44, 2418 [1911]. ²⁾ B. 16, 2229 [1883].

³⁾ G. Heller, B. 36, 2766 [1903].

⁴⁾ G. Heller, J. pr. [2] 77, 153, 167 [1908].

G. Heller und G. Fießelmann zeigten ferner, daß dieselbe Acylverbindung auch entsteht, wenn man Anthranilsäure in Pyridinlösung benzoyliert¹⁾; nebenbei bildet sich immer Benzoylanthranilsäure in ungefähr gleicher Menge²⁾ und ein geringer Wassergehalt des Pyridins, so daß es nicht mehr zur Abscheidung von salzsaurem Pyridin kommt, ändert nicht viel an dem Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodukte. Die ringschließende Wirkung ist demnach auf die sogenannte »Reaktionsschwingung« zurückzuführen, deren Existenz auch in andern Fällen dargelegt und begründet wurde³⁾.

Angeli und Angelico⁴⁾ erhielten durch Oxydation von β -Nitroso-phenyl-indol in alkalischer Lösung Benzoylanthranilsäure⁵⁾ und fanden, daß diese durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Benzoylanthranil übergeht, was auch durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bewerkstelligt werden kann¹⁾. Sie gaben dem Anhydrid das Symbol II (sogen. Metoxazon-Form, nach Richter Phenyl-3-oxo-1-[benzoxazin-2.4]), welches von einer tautomeren Formel der Benzoylanthranilsäure herzuleiten wäre, ohne aber einen experimentellen Beweis beizufügen. Ein solcher ist auch nicht in der von E. v. Meyer⁶⁾ gefundenen Darstellungsmethode des Benzoylanthranils durch Erhitzen von Isosäure mit Benzoylchlorid enthalten und nicht in der von Anschütz, Schmidt und Greiffenberg⁷⁾ gegebenen Darstellung durch Destillation des Einwirkungsproduktes von Benzoylchlorid auf Anthranilsäure unter vermindertem Druck, ebensowenig in der Bildung aus Anthranilsäure und Benzanilidimidchlorid nach O. Mumm und Hesse⁸⁾.

Acet-anthranil ist zuerst von Bredt und Hof⁹⁾ erhalten worden und zwar durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den sauren Carboxy-anthranilsäure-äthylester unter Rückfluß. Die Reaktion ist analog der Bildungsweise des Benzoylanthranils nach E. v.

¹⁾ A. **324**, 134 [1902].

²⁾ Die vorläufige Angabe, daß auch in sodaalkalischer Lösung Benzoylanthranil entsteht (B. **43**, 2574 [1910]), ist dahin zu ändern, daß es sich anscheinend um ein gemischtes Anhydrid handelt, wie bei der *p*- und *m*-Säure (B. **46**, 3978 [1913]). Die Substanz wurde nicht näher untersucht.

³⁾ A. **332**, 286 [1904]. Z. Ang. **20**, 1693 [1907]. B. **39**, 2342 [1906].

⁴⁾ G. **30**, II, 268. C. **1900**, II, 1080.

⁵⁾ Durch Oxydation ist die Säure noch aus verschiedenen andern heterocyclischen Verbindungen erhalten worden.

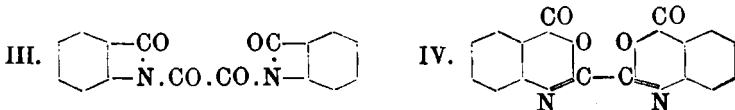
⁶⁾ J. pr. [2] **30**, 486 [1884]; **33**, 19 [1886]. ⁷⁾ B. **35**, 3483 [1902].

⁸⁾ B. **43**, 2505 [1910]; vergl. dagegen B. **43**, 3365 [1910]; J. pr. [2] **80**, 330 [1909].

⁹⁾ B. **33**, 29 [1900].

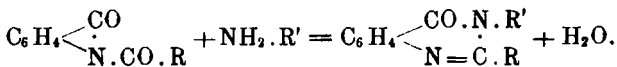
Meyer, da bei Anwendung von Acetylchlorid und Wasserbad-Temperatur Isatosäure als Zwischenprodukt entsteht. Es ist ferner Acetantranil durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Antranil in der Hitze, sowie auch auf Acetantranilsäure von Anschütz und Schmidt¹⁾ dargestellt worden; Bogert, Gortner und Amend²⁾ haben kürzlich letztere Methode etwas vereinfacht.

Durch Erhitzen von Oxalyl-bis-antranilsäure mit Essigsäureanhydrid ist von Bogert und Gortner³⁾ Oxalyl-bis-antranil erhalten worden, dem je nach der einen oder andern Konstitutionsauffassung die folgenden Symbole zukommen:



Ganz rein erhält man diese Substanz durch Erhitzen von Oxalyl-antranilsäure mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid bis zur Lösung. Nach eventueller Filtration scheidet die Flüssigkeit bei weiterem Kochen Oxalyl-bis-antranil in der Hitze krystallisiert ab. Nach derselben Methode läßt sich auch das noch unbekannt Malonyl-bis-antranil erhalten. Die dazu nötige Malonyl-bis-antranilsäure ist von v. Pollack⁴⁾ beschrieben, aber nicht rein erhalten worden. Die nach seiner Vorschrift dargestellte Säure enthält in der Regel nur wenig der gesuchten Substanz, die aber durch Natriumacetatlösung leicht abgetrennt werden kann. Bequemer erhält man die reine Verbindung durch Einwirkung von Malonylchlorid auf eine ätherische Antranilsäurelösung; analog läßt sich Oxalyl-antranilsäure darstellen. Oxalyl-bis-antranil wird auch direkt aus Oxalylchlorid und Antranilsäure in Pyridinlösung erhalten, bei Anwendung von Malonylchlorid unter diesen Bedingungen entsteht dagegen ein Farbstoff.

Als einzige charakteristische Reaktion der Acylantranile ist die Bildung von Chinazolonen bei der Einwirkung von Basen zu erwähnen, welche von Bogert⁵⁾ und seinen Schülern an zahlreichen Beispielen studiert worden ist. Sie erfolgt nach dem Schema:



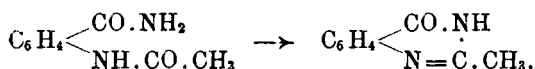
¹⁾ B. 35, 3473 [1902]. ²⁾ Am. Soc. 33, 951 [1911].

³⁾ Am. Soc. 32, 122 [1910]. Dort finden sich auch Oxalyl-monoantranile beschrieben.

⁴⁾ M. 26, 327 [1905].

⁵⁾ Am. Soc. 27, 649 [1905] und weitere Arbeiten.

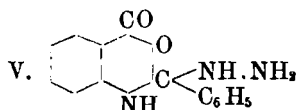
In dieser Weise wird die Umsetzung sowohl von Bogert als auch von Anschütz ¹⁾ interpretiert. Letzterer hat mit Schmidt und Greiffenberg den Mechanismus der Reaktion untersucht und findet, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetantranil Acetyl-*o*-amino-benzamid entsteht, welches bei Behandlung mit Alkali in das Chinazolin übergeht:



Infolgedessen erhält man durch Wechselwirkung von Anilin oder Phenylhydrazin in der Hitze auf Acetantranil direkt die entsprechenden Chinazolone. Bei der Einwirkung dieser Basen auf Benzoylantranil bleibt dagegen die Reaktion auch in der Hitze bei den primären Aufspaltungsprodukten stehen.

Man könnte hier den Einwand machen, daß die Metoxazin-Form Lacton-Charakter besitzt und demnach auch für diese Formel die Umsetzung Geltung haben dürfte.

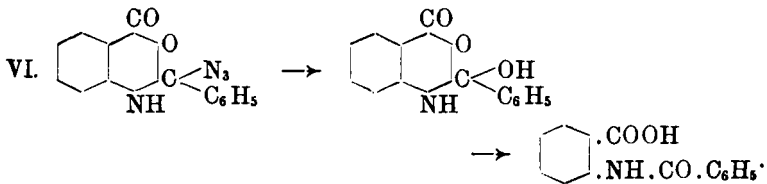
Es wurde nun die Beobachtung gemacht, daß Benzoylantranil in alkoholischer Lösung Hydrazin bei Zimmertemperatur addiert und eine gut krystallisierte Substanz bildet, die kein Säurehydrazid ist, sondern die Formel (V.) besitzen muß, die als 3-Phenyl-3-hydrazino-3.4-dihydro-benzoxazon zu bezeichnen wäre. Dies ergibt sich



daraus, daß die Substanz Lacton-Charakter besitzt und durch vorsichtiges Behandeln mit Alkali zu einer Oxysäure sich aufspalten läßt, welche nur in alkalischer Lösung beständig ist und beim Ansäuern mit Essigsäure das Lacton zurückbildet. Sie gleicht darin dem Phthalophenon, welches, wenngleich schwerer, Wasser aufnimmt und beim Ansäuern Phthalophenon zurückbildet. Dies geschieht auch, wie der Versuch ergab, bei beiden Verbindungen allmählich durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung.

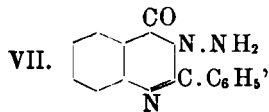
Bei der Einwirkung von salpetriger Säure in saurer Lösung bildet sich ein Azid, welches beim Erhitzen mit Alkali in Benzoylantranilsäure übergeht:

¹⁾ B. 35, 3480 [1902]. Dort wird die ältere Bezeichnung »Miazine« gebraucht.



Letztere entsteht auch aus der Hydrazinoverbindung mit Salzsäure unter verschiedenen Bedingungen.

Beim Erhitzen mit Alkali oder Essigsäure geht das Additionsprodukt in ein Chinazolon, nämlich 2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon (VII.), über.



zolon (VII.), über. Die analoge Verbindung, das 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon (nach Richter 3-Amino-4-keto-2-methyl-3.4-dihydro-1.3-benzodiazin) ist von Bogert und Gortner ¹⁾ aus Acetantranil und Hydrazinhydrat in der Hitze erhalten worden. Beim Zusammengeben der Reagenzien in der Kälte läßt sich auch hier das primäre Produkt fassen.

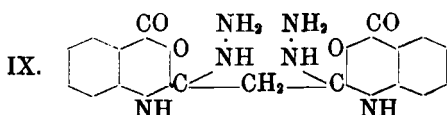
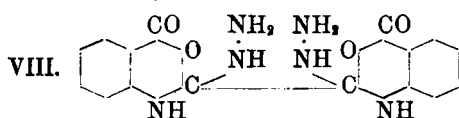
Unter Berücksichtigung der Arbeit von Anschütz sollte man erwarten, daß die Einwirkungsprodukte von Hydrazin auf die Acyl-anthranile Säurehydrazide wären; aber die Reaktion erfolgt anscheinend leichter, da das Molekül dem reaktionsfähigen Hydrazin einen neuen Angriffspunkt bietet. Auch zeigen die Substanzen, wie dargestellt, einen anderen Charakter, als man sie bei den Hydraziden findet.

Versuche, das Säurehydrazid der Benzoylanthranilsäure darzustellen, mißlingen, sowohl vom Ester wie vom Amid aus; beide traten nicht in Reaktion. Auch war es nicht möglich, das Chlorid der Säure zu gewinnen, da beim Erhitzen mit Thionylchlorid sich im wesentlichen Benzoylantranil bildete. Ebenso konnte Acetyl-anthranilsäurehydrazid nicht erhalten werden.

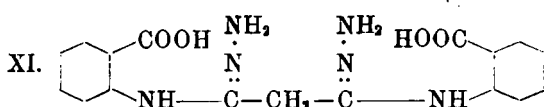
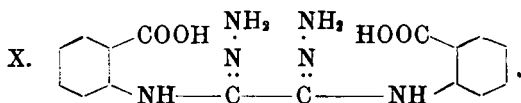
Die Auffassung von der Konstitution dieser zunächst entstehenden Additionsprodukte findet nun eine willkommene Ergänzung in dem Verhalten des erwähnten Oxalyl-bis-anthranils und Malonyl-bis-anthranils. Auch hier addiert sich in gleicher Weise zweimal Hydrazin und liefert für den ersten Fall 3-Bis-(3-hydrazino-3.4-dihydro-

¹⁾ Am. Soc. 81, 944 [1909].

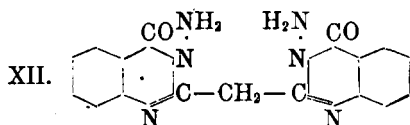
benzoxazon), für den zweiten 3-Methylen-bis-(3-hydrazino-3,4-dihydro-benzoxazon):



Aber die bei der Behandlung mit Alkali zunächst entstehenden Oxyssäuren spalten Wasser ab und geben beim Ansäuern nicht die ursprünglichen Lactone zurück, sondern Hydrazoncarbonsäuren, also Oxalyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon (X.) und Malonyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon (XI.):



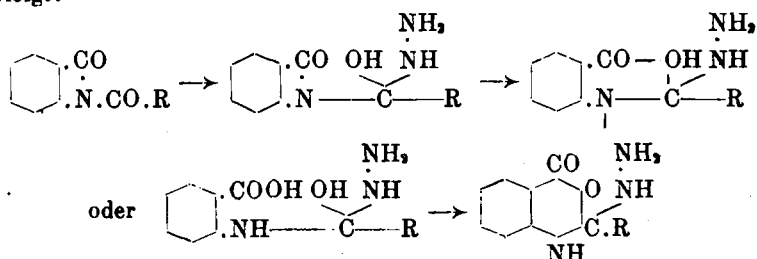
In essigsaurer Lösung geht die Malonylverbindung leicht in Methyl-2-bis-(3-amino-4-chinazolon) über (XII.), während die Oxalylverbindung eine andere, nicht einheitliche Umsetzung erleidet, die nicht näher verfolgt wurde.



Die Bildung der primären Additionsprodukte ist nun dazu angetan, eine Entscheidung bezüglich der beiden möglichen Formeln der Acyl-anthranile herbeizuführen. Von der sogenannten Metoxazon-Form (II.) würden sich die Substanzen durch eine Addition an die Gruppe $\cdot N:C < \begin{matrix} R \\ \end{matrix}$ direkt ableiten. Eine solche Reaktion ist aber bisher nicht bekannt geworden, und ich habe mich überzeugt, daß Chinaldin in alkoholischer Lösung selbst bei längerem Kochen mit Hydrazinhydrat unangegriffen bleibt, während Benzylidenanilin in der Kälte in Benzalazin übergeht und *o*-Nitrobenzyliden-Anilin in *o*-Nitrobenzal-hydrazon. Auch sollte nach

der Untersuchung von J. Wedel¹⁾ über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Lactone eine dementsprechende Reaktion unter Bildung eines Säurehydrazides eher zu erwarten sein.

Dagegen findet die Erklärung der Bildung der Hydrazin-Additionsverbindungen keine Schwierigkeit vom anderen Symbol (I.) aus, und die Reaktion verläuft über das zunächst entstehende Anlagerungsprodukt (solche Substanzen sind ja sogar in einzelnen Fällen beständig²⁾), worauf dann Ringöffnung und neuer Zusammenschluß erfolgt:



Damit ist das Vorhandensein des viergliedrigen Ringes in den Acyl-anthranilen bewiesen, und es ergibt sich ferner aus den hier beschriebenen Tatsachen, daß alle Acyl-anthranile dieselbe Konstitution besitzen, wobei aber die Festigkeit des Vierertringes starken Schwankungen unterworfen ist. So wird Acetantranil von verdünnter Natronlauge beim Stehen ziemlich rasch, Benzoylantranil in ca. 7 Stunden, Malonyl-bis-antranil in 2–3 Tagen gelöst; Oxalyl-bis-antranil wird mäßig schnell in das schwer lösliche Natriumsalz der Oxalyl-bis-anthranilsäure umgewandelt.

Hingewiesen sei noch auf das Additionsprodukt von Anthranil und Hydrazinhydrat nach Buhlmann und Einhorn³⁾, welches schon durch verdünnte Säure wieder gespalten wird.

Die Untersuchung der Bis-anthranile ist mit Hrn. cand. chem. Hermann Heine ausgeführt worden.

Experimenteller Teil.

3-Phenyl-3-hydrazino-3,4-dihydro-benzoxazon (Formel V).

Das als Ausgangsmaterial dienende Benzoylantranil wurde durch Benzoylieren in Pyridinlösung dargestellt⁴⁾, wobei man vorteilhaft zur Reaktionsmasse nur wenig verdünnte Salzsäure unter Kühlung zugibt,

¹⁾ B. 33, 766 [1900].

²⁾ B. 24, 3006 [1891]; A. 270, 300 [1892]; B. 28, 66 [1895].

³⁾ B. 34, 3791 [1901].

⁴⁾ A. 324, 134 [1902].

worauf beim Stehen das Benzoylanthranil auskrystallisiert und durch Lösen in wenig Benzol und Zugabe von Ligroin rein erhalten wird; aus dem Filtrat scheidet sich auf Zugabe von viel Säure Benzoylanthranilsäure ab; zum Teil wurde das Material auch durch Kondensation von Benzoylanthranilsäure mit 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade gewonnen.

Ein Teil Benzoylanthranil wurde mit 60 Teilen absolutem Alkohol durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht, etwas abgekühlt und zwei Teile 50-prozentiges Hydrazinhydrat zugegeben, worauf bei weiterem Abkühlen das Reaktionsprodukt alsbald in feinen, farblosen Nadelbüscheln auskrystallisiert. 0.9 Teile. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Alkohol und Essigester, ziemlich leicht in heißem Benzol und krystallisiert aus Essigester, sowie aus Alkohol in Nadeln. Die in der ersten Art erhaltenen schmelzen bei 187—188° unter Gasentwicklung, die aus Alkohol dagegen 4° höher, ohne daß anscheinend ein chemischer Unterschied besteht. Die Mischprobe zeigt einen in der Mitte liegenden Schmelzpunkt und beim Aufbewahren sinkt derselbe allmählich. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze reduziert.

0.1653 g Sbst.: 0.3992 g CO₂, 0.0697 g H₂O. — 0.1121 g Sbst.: 15.8 ccm N (14.5°, 754 mm).

C₁₄H₁₃O₂N₃. Ber. C 65.90, H 5.09, N 16.47.
Gef. » 65.86, » 4.70, » 16.40.

Um die Lactonnatur der Substanz zu zeigen, erhitzt man 0.5 g mit 5 g Wasser und 10 g 7-proz. Natronlauge auf lebhaft siedendem Wasserbade unter zeitweiligem Umschütteln, bis die Substanz gerade in Lösung geht und kühlt dann sofort ab. Bei einiger Übung trifft man leicht den Punkt, bei dem die Flüssigkeit nachher nur wenig unveränderte Substanz und Umlagerungsprodukt suspendiert enthält. Das Filtrat scheidet beim Ansäuern mit Essigsäure oder auch nach längerem Einleiten von Kohlendioxyd die ursprüngliche Substanz wieder ab.

Beim Erhitzen des Lactons mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erfolgt Lösung und nach einiger Zeit wieder Krystallabscheidung, die im wesentlichen aus Benzoylanthranilsäure besteht. (Im Filtrat findet sich Umlagerungsprodukt.) Ihre Bildung erfolgt glatter beim Verreiben und 24-stündigem Stehen mit rauchender Salzsäure.

3-Phenyl-3-azido-3.4-dihydro-benzoxazon (Formel VI).

Wird die Hydrazinverbindung in die hundertfache Menge Wasser eingetragen und konzentrierte Salzsäure bis zur Lösung zugegeben, dann in Eis gekühlt und Nitritlösung zugefügt, so bildet sich ein farb-

loser, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Die Verbindung ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin und krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 111—112° unter Aufschäumen schmelzen.

0.1063 g Sbst.: 19.3 ccm N (13°, 747 mm).

$C_{14}H_{10}O_2N_4$. Ber. N 21.05. Gef. N 21.09.

Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge geht die Substanz in Lösung unter glatter Bildung von Benzoylanthranilsäure.

2-Phenyl-3-amino-4-chinazolon (Formel VII).

1 g Hydrazinverbindung wird in der 15-fachen Menge 60-prozentiger Essigsäure auf dem Wasserbade gelöst und eine Viertelstunde erhitzt, dann allmählich Wasser zugegeben, worauf in der Hitze Krystallisation erfolgt. Die gleiche Reaktion findet statt, wenn man, wie oben, mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt; nach erfolgter Lösung scheidet sich bald das Chinazolon krystallisiert ab. Es ist löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Äther, schwer in Ligroin und krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°. In verdünnter Salzsäure ist die Substanz leicht löslich.

0.1607 g Sbst.: 0.4179 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.1097 g Sbst.: 16.65 ccm N (14.5°, 752 mm).

$C_{14}H_{11}ON_3$. Ber. C 70.90, H 4.64, N 17.72.

Gef. » 70.92, » 4.30, » 17.64.

3-Methyl-3-hydrazino-3.4-dihydro-benzoxazon.

Die Substanz bildet sich durch Lösen von 1 g Acetantranil in 15 g absolutem Alkohol auf Zusatz von 2 g Hydrazinhydrat und krystallisiert alsbald in farblosen Nadelbüscheln vom Schmp. 148° unter Gasentwicklung. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser, heißem Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin und wird aus Benzol umkrystallisiert. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze reduziert. Verdünnte Natronlauge löst leichter als Wasser und Essigsäure scheidet daraus unveränderte Substanz ab.

0.0828 g Sbst.: 15.1 ccm N (13.5°, 752 mm).

$C_9H_{11}O_2N_3$. Ber. N 21.76. Gef. N 21.29.

Durch Erhitzen mit Essigsäure auf dem Wasserbade lagert sich die Verbindung in 2-Methyl-3-amino-4-chinazolon um, das von Bogert und Gortner beschrieben ist und bei 150° ohne Gasentwicklung schmilzt.

Malonyl-bis-anthranil.

Arbeitet man zur Darstellung von Malonyl-bis-anthranilsäure nach der Vorschrift von v. Pollack, so ist es nötig, die Säure mit Wasser und Natriumacetat einige Zeit zu verrühren. Aus dem Filtrat wird dann die gereinigte Säure durch Zugabe von Essigsäure in der Hitze zur Abscheidung gebracht.

Ganz rein erhält man das Präparat in folgender Weise: 19 g Anthranilsäure wurden in absolutem Äther gelöst und 4.8 g Malonylchlorid zutropft, worauf sich sofort salzsaure Anthranilsäure und Malonyl-bis-anthranilsäure abschieden. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesogen und die Substanzmischung mit Wasser durchgeführt und wieder filtriert. Die so erhaltene Säure löst sich fast völlig in kalter Natriumacetatlösung, wird, wie oben, wieder ausgefällt und schmilzt dann bei 246° unter Aufschäumen.

Ein Teil Säure wurde mit der fünfzehnfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Rückfluß erhitzt bis zur Lösung; bei Anwendung von größeren Mengen scheidet sich manchmal schon in der Hitze ein Teil des Reaktionsproduktes ab. Die nach dem Erkalten filtrierte Substanz wird aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert und so in langen, gelben, verästelten Nadeln erhalten, die gegen 239° zu sintern beginnen, sich dunkel färben und unter Gasentwicklung gegen 242° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 55 % der angewandten Säure. Von organischen Lösungsmitteln wird die Verbindung nur schwer aufgenommen; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure findet sehr langsam Wasseraufnahme unter Bildung von Malonyl-bis-anthranilsäure statt, ebenso mit heißer Sodalösung, rascher dagegen mit verdünnter Natronlauge.

0.1675 g Sbst.: 0.4095 g CO₂, 0.0549 g H₂O. — 0.1569 g Sbst.: 0.3818 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1876 g Sbst.: 15.85 ccm N (23°, 738 mm).

C₁₇H₁₀O₄N₂. Ber. C 66.66, H 3.27, N 9.15.
Gef. » 66.69, 66.36, » 3.67, 3.54, » 9.46.

3-Methylen-bis-(3-hydrazino-3.4-dihydro-benzoxazon)
(Formel IX).

Ein Teil feingepulvertes Malonyl-bis-anthranil wird mit der 20-fachen Menge absoluten Alkohols und zwei Teilen 50-proz. Hydrazinlösung längere Zeit geschüttelt und 24 Stunden stehen gelassen, wobei die Masse sich in einen Brei farbloser Krystalle verwandelt, die abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen wurden. Die Substanz ist kaum löslich in organischen Solvenzien, leicht in verdünnter Salzsäure und ließ sich nicht unverändert umkrystallisieren. Sie zeigt gegen 170° Sinterungserscheinung, färbt sich oberhalb 230° allmählich

rotbraun, schmilzt aber bis 295° nicht. Sie wird von verdünnter Natronlauge bei Zimmertemperatur alsbald gelöst; beim Stehen scheidet sich ein violetter Farbstoff aus, der von konzentrierter Schwefelsäure carminrot aufgenommen wird. Von verdünnter Soda wird die Hydrazinverbindung bei etwa 60° ziemlich rasch unter Rotfärbung gelöst, von verdünntem Ammoniak nach etwa zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur. Fehlingsche Lösung wird in der Hitze reduziert.

0.1704 g Sbst.: 0.3436 g CO₂, 0.0792 g H₂O. — 0.0758 g Sbst.: 15.25 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₇H₁₈O₄N₆. Ber. C 55.13, H 4.87, N 22.70.

Gef. » 54.99, » 5.20, » 23.00.

Malonyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon (Formel XI).

Obwohl sich die Hydrazinverbindung mit verdünnter Natronlauge schon bei Zimmertemperatur löst, wird die Aufspaltung besser mit Sodalösung vorgenommen und 1 g mit 40 g Wasser und 1 g calcinierter Soda auf dem Wasserbade bis gerade zur Lösung erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit Essigsäure angesäuert und von einer geringen Menge Farbstoff abfiltriert. Bei längerem Stehen scheidet sich dann die Säure in feinen Knollen aus. Sie ist im allgemeinen schwer löslich, mäßig leicht dagegen in Essigester, 50-proz. Essigsäure und 96-proz. Alkohol und scheidet sich aus letzterem als schwach rötliches Krystallpulver, untermischt mit Knollen, also anscheinend in zwei stereoisomeren Formen ab. Die Substanz färbt sich oberhalb 250° allmählich dunkel und schmilzt gegen 295° unter schwacher Gasentwicklung. Verdünnte Soda löst bei Zimmertemperatur ziemlich leicht; Fehlingsche Lösung wird in der Hitze reduziert. ⁿ/₁₀-Alkali nimmt die reine Säure leicht auf und auf Zugabe der äquivalenten Menge Säure krystallisiert die Substanz alsbald wieder aus, während die ursprüngliche Hydrazinverbindung unter diesen Bedingungen zwar auch in Lösung geht, aber beim Ansäuern nicht sofort die Säure abscheidet, ein Zeichen, daß die Aufspaltung nicht glatt erfolgt.

0.1535 g Sbst.: 0.3123 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.0702 g Sbst.: 14.20 ccm N (17°, 744 mm).

C₁₇H₁₈O₄N₆. Ber. C 55.14, H 4.86, N 22.70.

Gef. » 55.49, » 4.14, » 22.86.

Die Zahlen deuten darauf hin, daß die Rotfärbung der Substanz durch Oxydation bedingt ist.

Methylen-2-bis-(3-amino-4-chinazolone) (Formel XII).

0.5 g 3-Methylen-bis-(3-hydrazino-3,4-dihydro-benzoxazon) wurden mit 10 g 50-proz. Essigsäure über freier Flamme bis zur Lösung er-

hitzt. Beim weiteren Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt das Umlagerungsprodukt sich bald abzuscheiden. In mineralsaurer Lösung findet keine Chinazolinbildung statt, ebenso wenig mit Alkali. Die Substanz ist im allgemeinen sehr schwer löslich, leicht in Pyridin und Nitrobenzol und wurde aus letzterem Lösungsmittel unter mäßigem Erhitzen umkrystallisiert, wobei schwach gelbe, verfilzte Nadeln erhalten wurden, die sich leicht in verdünnten Säuren, aber nicht in Alkali lösen. Die Verbindung färbt sich oberhalb 250° allmählich dunkel, ist aber bis 300° nicht geschmolzen.

0.1130 g Sbst.: 0.2509 g CO₂, 0.0457 g H₂O. — 0.0627 g Sbst.: 13.85 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₇H₁₄O₂N₆. Ber. C 61.08, H 4.19, N 25.15.
Gef. » 60.56, » 4.53, » 25.23.

Oxalyl-bis-anthranil (Formel III).

Die Oxalyl-bis-anthranilsäure läßt sich außer nach den in der Literatur angegebenen Methoden auch leicht, entsprechend der Malonylverbindung, durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf eine ätherische Lösung von Anthranilsäure erhalten.

Ein Teil der Säure wurde mit der 30-fachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erhitzt. Man kann dann eventuell heiß filtrieren und bei weiterem Kochen scheidet sich dann Oxalyl-bis-anthranil in feinen, schwach gelben Nadeln ab. Nimmt die Ausscheidung nicht mehr zu, so läßt man etwas abkühlen, filtriert und wäscht mit Essigsäureanhydrid und dann mit Äther aus. Schmp. 350° (Bogert und Gortner 345°). Dieselbe Substanz entsteht, wenn man 10.3 g Anthranilsäure in 50 g Pyridin löst und 4.8 g Oxalylchlorid unter Eiskühlung zugibt. Nach mehrstündigem Stehen wird die dickbreiige Masse mit etwa 30 ccm verdünnter Salzsäure versetzt, filtriert und mit Pyridin und verdünnter Salzsäure, dann mit Salzsäure und Wasser gewaschen und so Oxalylanthranil in Menge von 9.5 g erhalten. Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Sie läßt sich wohl umkrystallisieren, doch sinkt der Schmelzpunkt dabei etwas. Die Substanz wird von verdünnter Natronlauge in der Hitze, langsam auch von Soda unter Bildung von Oxalylanthranilsäure aufgenommen.

0.1689 g Sbst.: 0.4053 g CO₂, 0.0452 g H₂O. — 0.1124 g Sbst.: 9.25 ccm N (18.5°, 750 mm).

C₁₆H₈O₄N₂. Ber. C 65.75, H 2.74, N 9.59.
Gef. » 65.44, » 2.99, » 9.35.

3-Bis-(3-hydrazino-3.4-dihydro-benzoxazon) (Formel VIII).

Die Addition von Hydrazin an Oxalyl-bis-anthranil wird mit denselben Gewichtsverhältnissen vorgenommen, wie mit Malonyl-bis-anthranil, nur erwärmt man $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf 40 — 45° und läßt dann bis zum anderen Tage stehen; die wie oben filtrierte Substanz wird sorgfältig im Vakuum bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Verbindung entspricht in ihrem Verhalten vollständig dem Malonylderivat, ist jedoch in Alkali schwer löslich, ebenso in Mineralsäure und reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze. Auch läßt sie sich nicht umkrystallisieren; sie schmilzt bei 219 — 220° unter Aufschäumen.

0.1687 g Sbst.: 0.3295 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.0855 g Sbst.: 17.15 ccm N (14° , 754 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_6$. Ber. C 53.93, H 4.50, N 23.60.
Gef. » 53.27, » 4.80, » 23.41.

Oxalyl-bis-anthranilsäure-bis-hydrazon (Formel X).

1 g Hydrazinverbindung wurde mit 40 g Wasser auf 70° erwärmt und tropfenweise Natronlauge bis zur Lösung zugegeben, wobei die Flüssigkeit sich gelb färbt. Nach Abkühlen und Filtrieren wird mit Essigsäure angesäuert, worauf die Substanz nach längerem Stehen sich abscheidet. Sie ist recht schwer löslich und wird aus der 500-fachen Menge zuvor erhitzten, 96-proz. Alkohols umkrystallisiert, wobei lanzettförmige, verwachsene, schwach citronengelbe Nadeln erhalten werden, die bei 177 — 178° schmelzen und in verdünnter Soda löslich sind.

0.1574 g Sbst.: 0.3088 g CO_2 , 0.0653 g H_2O . — 0.0920 g Sbst.: 18.55 ccm N (15° , 752 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_6$. Ber. C 53.93, H 4.50, N 23.59.
Gef. » 53.51, » 4.64, » 23.25.

148. C. Paal und Anton Schwarz: Über die Adsorption des Acetylens durch kolloidales Platin, Iridium und Osmium und durch Platinschwarz.

[Mitteilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 26. Juni 1915.)

Wie der eine von uns in Gemeinschaft mit Christian Hohenegger nachgewiesen hat, zeigt elementares Palladium die Eigenschaft, große Mengen von Acetylen¹⁾ zu adsorbieren. Die schon vor mehreren Jahren angestellten Versuche hatten ergeben, daß die

¹⁾ B. 43, 2684, 2693 [1910]; 46, 128 [1913].