

EGON UHLIG und KLAUS DOERING

## Struktur und komplexchemisches Verhalten *N*-mono- bzw. *N,N*-disubstituierter Anthranilsäuren

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena

(Eingegangen am 30. November 1963)

Die *N*-Monoalkylierungsprodukte der Anthranilsäure liegen in wäßriger Lösung als echte Carbonsäuren mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke vor, die bei der Äthylverbindung am stärksten ist. Den *N,N*-Dialkylierungsprodukten kommt im kristallisierten Zustand die gleiche Struktur zu; beim Auflösen in Wasser gehen sie jedoch in Betaine über. Trotz der hohen Säureexponenten bilden die *N,N*-Dialkyl-anthranilsäuren nur sehr instabile Metallkomplexe. Die Ursache für diesen Effekt wird in der sterischen Hinderung der Komplexbildung gesehen.

Früher<sup>1)</sup> hatten wir festgestellt, daß die Säurestärke beim Übergang von der Anthranilsäure über die *N*-Methyl- zur *N*-Äthyl-anthranilsäure ansteigt (Tab. 2, S. 1130). Wir machten dafür neben dem induktiven Effekt der Alkylreste auch die sterische Hinderung zwischen der alkylierten Amino- und der ionisierten Carboxylgruppe in den Anionen dieser Säuren verantwortlich. Um diese Annahme weiter zu prüfen, haben wir nunmehr die UV-Spektren der Säuren sowie ihrer Ester und Salze aufgenommen (Tab. 1).

Die Spektren der Ester lassen zunächst erkennen, daß die *N*-Methylierung zu der erwarteten bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande, der Sekundärbande<sup>2)</sup>, führt. Gleichzeitig vergrößert sich auch der zugehörige Extinktionskoeffizient. Der Ersatz der *N*-Methyl- durch die *N*-Äthylgruppe ist dagegen mit keiner nennenswerten Veränderung des UV-Spektrums verbunden. Ähnliches stellte T. MASAMUNE<sup>3)</sup> für das *N*-Methyl- und das *N*-Äthyl-anilin fest. Es sei in diesem Zusammenhang auch auf eine neuere Arbeit von E. HEILBRONNER<sup>4)</sup> verwiesen, wonach sich Methyl- und Äthylgruppen in vielen Fällen hinsichtlich ihrer induktiven Wirkung nicht unterscheiden.

Die Lage der Sekundärbande stimmt bei der Anthranilsäure bzw. ihren *N*-Substitutionsprodukten und den zugehörigen Estern praktisch überein. Während aber die Anthranilsäure und ihr Methylester auch den gleichen maximalen Extinktionskoeffizienten für diese Bande zeigen, absorbieren die *N*-Methyl- und vor allem die *N*-Äthyl-anthranilsäure wesentlich schwächer als die Ester. Daraus ergibt sich zunächst, daß die Säuren und die zugehörigen Ester in den spektroskopischen Grund- und ersten Anregungszuständen übereinstimmen. Die Orientierung der substituierten Amino-

<sup>1)</sup> E. UHLIG, Chem. Ber. 93, 2470 [1960].

<sup>2)</sup> L. DOUB und J. VANDENBELT, J. Amer. chem. Soc. 69, 2714 [1947]; 71, 2414 [1949].

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 79, 4418 [1957].

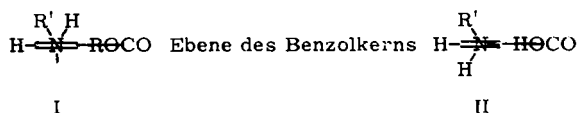
<sup>4)</sup> Tetrahedron [London] 19, Suppl. 2, 289 [1963].

Tab. 1. Absorptionsmaxima der Anthranilsäure und ihrer *N*-Alkylierungsprodukte in Methanol/Wasser-Gemischen (1 : 9)

Substituenten	Sekundärbande <sup>2)</sup>		1. Primärbande <sup>2)</sup>	
	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$
—CO <sub>2</sub> H; —NH <sub>2</sub> <sup>5,a)</sup>	~327	~3.3	~244	~3.7
—CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; —NH <sub>2</sub> <sup>5,a)</sup>	~327	~3.3	~244 (Schulter)	~3.6
—CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> ; —NH <sub>2</sub> <sup>2,a)</sup>	310	3.45	240	3.85
—CO <sub>2</sub> H; —NHCH <sub>3</sub>	349	3.05	249	3.37
—CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; —NHCH <sub>3</sub>	350	3.67	254	3.83
—CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> ; —NHCH <sub>3</sub>	326	3.50	252	3.84
—CO <sub>2</sub> H; —NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	348	2.58	248 (Schulter)	3.11
—CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; —NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	349	3.65	252	3.88
—CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> ; —NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	325	3.49	250	3.92
—CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> ; —NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	277	2.74	—	—
	270	2.81	—	—
	263	2.74	—	—
	(Schulter)			
—CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; —N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	337	3.35	255	3.62
—CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> ; —N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	300—310	~3.1	260	3.69
	(Schulter)			
—CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> ; —NH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>⊕</sup>	277	2.77	—	—
	270	2.85	—	—
	265	2.78	—	—
	(Schulter)			
—CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; —N(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	332	3.25	257	3.54
—CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> ; —N(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	290—310	~3.1	260	3.66
—CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> ; —NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>⊕</sup>	277	2.77	—	—
	270	2.85	—	—
	264	2.77	—	—
	(Schulter)			
—CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ; —N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	333	2.89	256	3.22
—CO <sub>2</sub> <sup>⊖</sup> ; —N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	295—305	~2.95	263	3.57
	(Schulter)			

a) Diese Verbindungen wurden in rein wäßrigen Lösungen untersucht.

gruppe in bezug auf den Benzolkern ist dabei sicher so, daß eine Wechselwirkung des einsamen Elektronenpaares am Aminstickstoff mit dem  $\pi$ -Elektronensystem möglich ist (Wasserstoffatom und Alkylsubstituent der Aminogruppe auf einer Seite der durch den Sechsring festgelegten Ebene (I)<sup>6)</sup>). Bei den Säuren dürfte nun aber der für das spektroskopische Verhalten im nahen UV maßgebende Grundzustand nur ein höheres Torsionsniveau des wahren Grundzustands sein<sup>7)</sup>. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxyl- und den Aminogruppen bewirken hier im wahren Grund-



<sup>5)</sup> H. HÜNECKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1451 [1924].

<sup>6)</sup> J. SMITH, J. chem. Soc. [London] **1961**, 81.

<sup>7)</sup> E. BRAUDE und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] **1949**, 1890; **1955**, 3754.

zustand eine Orientierung des einsamen Elektronenpaares am Aminstickstoff und der Carboxylgruppe in einer Ebene (II). Je stärker die Wasserstoffbrückenbindungen sind, desto geringer ist die Besetzung des Torsionszustandes, der für das spektroskopische Verhalten im UV maßgebend ist, und desto geringer wird die Übergangswahrscheinlichkeit nach dem ersten Anregungszustand und damit der Extinktionskoeffizient. Wir müssen deshalb aus unseren Ergebnissen schließen, daß die Stärke der Wasserstoffbrücken bei der Anthranilsäure gering ist, aber über die *N*-Methyl- zur *N*-Äthylanthranilsäure ansteigt.

Bei den Anionen der Anthranilsäure und ihrer *N*-Alkylierungsprodukte ist, soweit sie in wäßrigen Lösungen vorliegen, nicht mit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Amino- und ionisierten Carboxylgruppen zu rechnen<sup>1)</sup>. Deshalb sind hier zwar die Maxima der Sekundärbande infolge des geringeren mesomeren Effektes der ionisierten Carboxylgruppe<sup>2)</sup> im Vergleich zu den Säuren hypsochrom verschoben, aber hinsichtlich der Verschiebung der Maxima bei der Alkylierung und der Größe der Extinktionskoeffizienten gelten die gleichen Betrachtungen wie bei den Estern.

Aus dem spektralen Verhalten muß man den Schluß ziehen, daß das Absinken der Säurestärke von der Anthranilsäure zur *N*-Äthylanthranilsäure hin nicht, wie ursprünglich angenommen, auf die sterischen Verhältnisse in den Anionen zurückgeht, sondern seine Ursache in der unterschiedlichen Stärke der Wasserstoffbrückenbindung in den undissoziierten Säuren hat. Nun wird die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen des Typs  $N \rightarrow H-O$  wesentlich durch die Basizität des Aminstickstoffs bestimmt. Danach müßte also der Aminstickstoff in der *N*-Äthylanthranilsäure der stärkste Elektronendonator sein. Das wäre leicht an Hand der herkömmlichen Auffassung von der stärkeren induktiven Wirkung der Äthylgruppe zu erklären. Andererseits zeigt aber das spektrale Verhalten der hier untersuchten Verbindungen keinen Unterschied in der induktiven Wirksamkeit der Äthyl- und der Methylgruppe an. Vielleicht findet diese Diskrepanz in folgendem ihre Erklärung: In den für das spektroskopische Verhalten im nahen UV maßgebenden Torsionsniveaus der Grundzustände sowie in den ersten Anregungszuständen spielt sicher die mesomere Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am Aminstickstoff und dem  $\pi$ -Elektronensextett des Benzolkernes eine wesentliche Rolle. Am Stickstoffatom dürfte daher keine reine  $sp^3$ -Hybridisierung vorliegen, sondern der *s*-Charakter der Hybrids wird höher sein. Damit sollte aber eine Aufweitung des Valenzwinkels einhergehen, und die drei Substituenten am Aminstickstoff dürften sich sterisch kaum behindern. Wenn man den induktiven Effekt auf die Elektronegativitätsdifferenzen der Bindungspartner zurückführt<sup>4,8)</sup>, dann ist in einem solchen Fall kein Unterschied in der Wirkung der Äthyl- und Methylgruppen zu erwarten<sup>4)</sup>, und das wurde ja bei der Untersuchung der Spektren tatsächlich gefunden. Diese Betrachtungen gelten jedoch nicht mehr für die wahren Grundzustände der hier interessierenden Säuren, die für die Säurestärke maßgebend sind. In diesen Zuständen ist die Aminogruppe infolge der Wasserstoffbrückenbindung aus der Ebene des Benzolkernes herausgedreht. Die mesomere Wechselwirkung zwischen Kern und Aminosubstituent ist daher stark eingeschränkt, und die Hybridisierung am Stickstoffatom kommt einem  $sp^3$ -Zustand näher. Damit ver-

8) W. PRICE und A. WALSH, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 191, 22 [1947].

ringert sich aber der Valenzwinkel an diesem Atom. Nunmehr spielen sterische Effekte eine größere Rolle; die Äthylgruppe wird dabei der Winkelverkleinerung stärkeren Widerstand entgegensetzen als die Methylgruppe. Das führt dazu, daß die bindenden Orbitale des Stickstoffs bei der *N*-Äthyl-anthranilsäure einen höheren s-Charakter besitzen als bei der *N*-Methyl-anthranilsäure. Höherer s-Charakter bedeutet aber höhere Elektronegativität<sup>4)</sup> und damit stärkere Elektronenübertragung zum Stickstoff hin. Der Aminstickstoff sollte daher bei der *N*-Äthyl-anthranilsäure eine höhere Elektronendichte als bei den anderen hier untersuchten Säuren aufweisen. Die höhere Basizität, die Ausbildung stärkerer Wasserstoffbrücken und schließlich der höhere Säureexponent der *N*-Äthyl-anthranilsäure finden darin ihre Erklärung.

Wir hatten früher<sup>1)</sup> in der Gleichheit der Stabilitätskonstanten von Kupfer(II)-Komplexen der *N*-Methyl- und der *N*-Äthyl-anthranilsäure einen Hinweis dafür gesehen, daß die Basizität der Stickstoffatome dieser Säuren nahezu gleich ist. Untersuchungen an alkylierten Glycinen<sup>9)</sup> haben jedoch z. B. für Kupfer(II)-Komplexe des *N*-Äthyl-glycins niedrigere Stabilitätskonstanten als für die entsprechenden Komplexe des *N*-Methyl-glycins ergeben, obwohl die Äthylverbindung einen höheren Säureexponenten besitzt. Nun sind zwar die Kupfer(II)-Komplexe der alkylierten Glycine den Chelaten der *N*-alkylierten Anthranilsäuren strukturell nicht völlig analog, immerhin liegt auf Grund der Arbeiten von BASOLO der Gedanke nahe, die Stabilitätsgleichheit der Kupfer(II)-Komplexe der *N*-Methyl- und *N*-Äthyl-anthranilsäure auf sterische Effekte bei der Komplexbildung zurückzuführen.

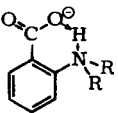
Weit stärker als die *N*-Monoalkylierung schwächt die *N,N*-Dialkylierung den Säurecharakter der Anthranilsäure ab (Tab. 2).

Tab. 2. Säureexponenten *N*-substituierter Anthranilsäuren  
(22°, Lösung 0.1 *m* an KCl)

	$pK_0^a)$	$pK_1$
Anthranilsäure <sup>1)</sup>	2.1	4.89
<i>N</i> -Methyl-anthranilsäure <sup>1)</sup>	2.0	5.34
<i>N</i> -Äthyl-anthranilsäure <sup>1)</sup>	1.8 <sub>5</sub>	5.75
<i>N,N</i> -Dimethyl-anthranilsäure	~1.4	8.58
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -äthyl-anthranilsäure	—	9.40
<i>N,N</i> -Diäthyl-anthranilsäure	—	10.58

a)  $pK_0$  = Säureexponenten der quartären Ammoniumionen, die durch Protonanlagerung an die Aminosäuren entstehen.

HÜNECKE<sup>5)</sup> zeigte bereits an Hand des spektralen Verhaltens, daß die *N,N*-Dimethyl-anthranilsäure in Lösung als Betain vorliegt, und M. EIGEN und E. M. EYRING<sup>10)</sup> machen die Ausbildung von Wasserstoffbrücken (III) für die besonders feste Bindung der Protonen in dieser Säure verantwortlich. Zweifellos ist dieser Effekt von großer Bedeutung. Er erklärt aber nicht das weitere starke Ansteigen des Säureexponenten  $pK_1$  bei der *N*-Methyl-*N*-äthyl-anthranilsäure und der *N,N*-Diäthyl-anthranilsäure (Tab. 2). Die UV-Spektren der drei hier untersuchten *N,N*-Dialkyl-anthranilsäuren stimmen nämlich praktisch überein (Tab. 1); es besteht also kein Grund zu der



III

<sup>9)</sup> F. BASOLO und Y. CHEN, J. Amer. chem. Soc. 76, 953 [1954].

<sup>10)</sup> J. Amer. chem. Soc. 84, 3254 [1962].

Annahme, daß in den Verbindungen Wasserstoffbrücken vorliegen, die hinsichtlich ihres Bindungsgrades stark differieren. Das ionogen abspaltbare Proton der *N,N*-Diäthyl-anthranilsäure (III,  $R = C_2H_5$ ) sitzt, wie das Molekülmodell zeigt, in einem von den anderen Molekülteilen gebildeten Käfig. Wahrscheinlich gewinnen in diesem Fall die van der Waalsschen Kräfte an Bedeutung und führen zu einer festeren Bindung des Protons. Im übrigen behindern die Substituenten am Stickstoff die Hydratation des Anions der *N,N*-Diäthyl anthranilsäure stärker als die der Anionen der methylierten Verbindungen. Die Frage, ob dieser Effekt zur Abstufung der Säureexponenten beiträgt, kann allerdings nicht mit Sicherheit entschieden werden; denn zweifellos spielt in wäßriger Lösung auch die Hydratation der Säuren selbst eine Rolle, wie die unterschiedliche Struktur im gelösten und kristallisierten Zustand (vgl. dazu weiter unten) anzeigt. Für die Hydratation der undissoziierten Säuren sind aber ähnliche sterische Einflüsse wie bei den Anionen zu erwarten.

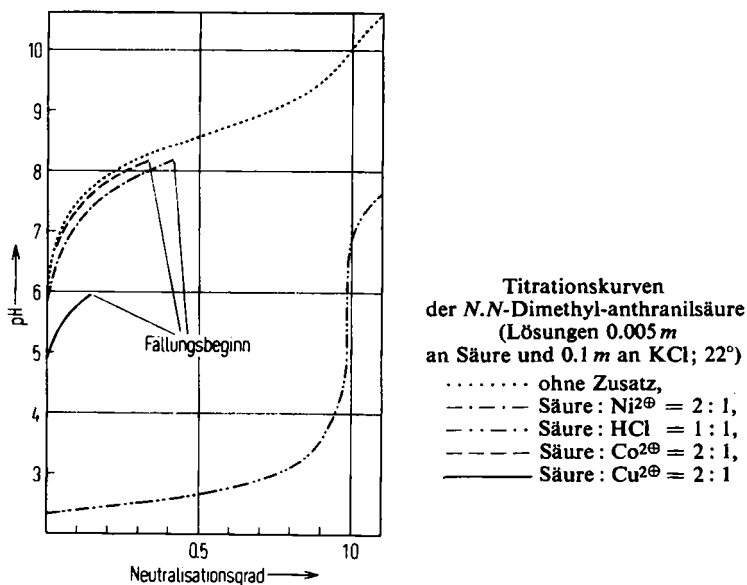
Bei den Anionen der drei *N,N*-dialkylierten Anthranilsäuren treten die Sekundärbanden nur als Schultern in Erscheinung. Eine genaue Bestimmung der zugehörigen Maxima ist daher nicht möglich. Immerhin ist man zu der Aussage berechtigt, daß sie sich in ihrer Lage nur unwesentlich unterscheiden können. Die bereits bei dem Anion der *N,N*-Dimethyl-anthranilsäure bestehende sterische Hinderung der mesomeren Wechselwirkung zwischen einsamem Elektronenpaar am Aminstickstoff und  $\pi$ -Elektronensextett dürfte also beim Übergang zu den Anionen der äthylierten Verbindungen keine durchgreifende Erhöhung erfahren. Man muß allerdings immer beachten, daß die Spektraluntersuchungen nur Aussagen über die spektroskopischen Grund- und Anregungszustände erlauben. Gerade die Verringerung des Extinktionskoeffizienten für die Sekundärbande des Anions der *N,N*-Diäthyl-anthranilsäure deutet aber wieder einen Unterschied zwischen spektroskopischem und wahren Grundzustand an. Im wahren Grundzustand ist sicher die sterische Hinderung größer. Damit sollte aber eine Verringerung der mesomeren Wechselwirkung und schließlich eine Erhöhung der Basizität des Aminstickstoffs verknüpft sein. Deutlich lassen sich sterische Hinderungen bei den Estern der *N,N*-dialkylierten Anthranilsäuren nachweisen. Hier wird die Sekundärbande beim Übergang von der Dimethylverbindung zu den äthylsubstituierten Estern hypsochrom verschoben, und die zuletzt genannten Verbindungen unterscheiden sich stark im Extinktionskoeffizienten.

Interessant ist noch folgende Beobachtung: Unseren Untersuchungen zufolge liegen die Anthranilsäure und ihre *N*-Monoalkylierungsprodukte in wäßriger Lösung als Carbonsäuren vor, die *N,N*-Dialkylierungsprodukte dagegen als Betaine. Im kristallisierten Zustand besitzen jedoch alle Verbindungen die Struktur echter Carbonsäuren mit einer Wasserstoffbrückenbindung zum Aminstickstoff hin. Man kann das eindeutig dem IR-Spektrum entnehmen, denn in jedem Falle tritt eine intensive Bande bei etwa 1660/cm auf. Die *N,N*-Dialkylierungsprodukte der Anthranilsäure verhalten sich damit im festen Zustand ähnlich dem *N,N*-Diäthyl- $\beta$ -alanin<sup>11)</sup> und der 2.5-Bis-[bis-( $\beta$ -hydroxy-äthyl)-amino]-terephthalsäure<sup>12)</sup>. Die oftmals ausgesprochene Vermutung, daß Aminocarbonsäuren, die einen hohen *pK*-Wert aufweisen, in der Betainform vorliegen, trifft also zumindest für den kristallisierten Zustand nicht in jedem Fall zu.

<sup>11)</sup> C. NASH, E. PYE und D. COOK, J. phys. Chem. 67, 1642 [1963].

<sup>12)</sup> E. UHLIG, Chem. Ber. 93, 679 [1960].

Die *N,N*-Dialkylierungsprodukte der Anthranilsäure erreichen in ihren Säureexponenten die aliphatischen Aminocarbonsäuren. Bei der oftmals beobachteten Proportionalität zwischen den Säureexponenten vergleichbarer Liganden und den Logarithmen der Stabilitätskonstanten der zugehörigen Metallkomplexe<sup>13)</sup> sollte man deshalb die Bildung recht stabiler Komplexe mit diesen Verbindungen erwarten. Wie aus der Abbild. hervorgeht, ist das aber nicht der Fall. Die Komplexbildung der



*N,N*-Dimethyl-anthranilsäure mit den Ionen der Übergangsmetalle tritt in merklichem Umfang erst in pH-Gebieten ein, in denen schon mit einer partiellen Hydrolyse der eingesetzten Salze zu rechnen ist (Bildung von NiOH<sup>+</sup> usw.). Eine exakte Berechnung der Stabilitätskonstanten war daher nicht möglich, jedoch ergab eine orientierende Rechnung einen Wert von etwa 2.8 für den Logarithmus der Stabilitätskonstanten des 1.1-Komplexes der *N,N*-Dimethyl-anthranilsäure mit dem Nickel(II)-Ion. Dieser Wert liegt zwar etwas höher als beim Nickelkomplex der Anthranilsäure<sup>1)</sup>, wiederum aber nicht so hoch, wie auf Grund des Säureexponenten zu erwarten wäre. Auch hier tritt also die sterische Behinderung der Komplexbildung durch die Alkylsubstitution am Aminstickstoff einer Aminocarbonsäure deutlich in Erscheinung<sup>9)</sup>. Bei der *N,N*-Diäthyl-anthranilsäure gewinnt dieser Effekt schließlich solches Gewicht, daß in wäßriger Lösung mit Kupfer(II)-Ionen überhaupt keine Komplexbildung mehr eintritt.

<sup>13)</sup> J. BJERRUM, Chem. Reviews 46, 381 [1950]; G. SCHWARZENBACH und Mitarbb., Helv. chim. Acta 38, 1147 [1955]; H. IRVING und J. DA SILVA, J. chem. Soc. [London] 1963, 3308.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*N*-Methyl-*N*-äthyl-anthranilsäure: 10 g *N*-Methyl-*N*-äthyl-anthranilsäure-methylester (*N*-Äthyl-anthranilsäure-methylester wird mit einem geringen Überschuß an Methyljodid im Glasautoklaven 4 Stdn. auf 100° erhitzt, Aufarbeitung des dunklen Reaktionsproduktes in Anlehnung an J. HOUBEN<sup>14)</sup>) werden durch 4stdg. Kochen mit 300 ccm Wasser verseift. Nach Verdampfen des Wassers i. Vak. verbleibt ein blaßgelbes Öl, das im Eisschrank erstarrt. Der Kristallkuchen wird mit Äther gewaschen und anschließend aus einer geringen Menge dieses Lösungsmittels umkristallisiert. Schmp. 69–70°, leicht löslich in Wasser und Äthanol. 5 g (54%).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (179.2) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.82 Gef. C 67.09 H 7.54 N 7.74

*N,N*-Diäthyl-anthranilsäure: 17 g *N*-Äthyl-anthranilsäure-methylester werden mit 40 g Äthyljodid im Glasautoklaven 8 Stdn. auf 100° erhitzt. Aus dem entstehenden dunkelbraunen Kristallbrei setzt man nach Waschen mit Äther den *N,N*-Diäthyl-anthranilsäure-methylester mit Kaliumcarbonatlösung in Freiheit. Er wird mit Äther aufgenommen und nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>13</sub> 140–141°, 9 g. Der Ester wird durch 20stdg. Kochen mit 200 ccm Wasser verseift. Nach Eindampfen i. Vak. bleibt die Säure als farblose Kristallmasse zurück. Umkristallisation aus Äthanol/Äther erbringt 4.5 g. Schmp. 121° (Lit.<sup>15)</sup>: Schmp. 120–121°, leicht löslich in Wasser und Äthanol.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (193.2) Ber. C 68.37 H 7.82 N 7.25 Gef. C 68.77 H 7.50 N 7.21

Über die Bestimmung der Säureexponenten und der Komplexstabilitätskonstanten haben wir früher<sup>1)</sup> berichtet. Bei der Aufnahme der Spektren wurden durch Lauge- bzw. Säurezusatz die pH-Werte so eingestellt, daß jeweils nur die undissoziierten Säuren bzw. ihre Anionen vorlagen. Die von uns aufgenommenen Spektren der *N,N*-Dimethyl-anthranilsäure stimmten befriedigend mit den Angaben von H. HÜNECKE<sup>5)</sup> überein. Wir fanden allerdings für die Sekundärbande ein Doppelmaximum mit einer Schulter an der kürzerwelligen Seite (vgl. dazu das Spektrum des Anilinium-Ions<sup>16)</sup>).

<sup>14)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 3188 [1909], und zwar S. 3192.

<sup>15)</sup> H. MEYER, Mh. Chem. **25**, 487 [1904].

<sup>16)</sup> G. KORTÜM, Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 39 [1939].