Mittheilungen aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a. S.¹⁾

VI. Notiz über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester;

von

H. Erdmann.

Als ich meine Beobachtungen über Methylenanthranilsäuremethylester²⁾ dem Druck übergab, hatte ich noch keine Kenntniss von den ebenfalls kürzlich in diesem Journal veröffentlichten³⁾ Versuchen Mehner's, der in dem Reaktionsprodukt zwischen Formaldehyd und Anthranilsäuremethylester unter ganz ähnlichen Bedingungen — der von Mehner gemachte Alkoholzusatz konnte doch kaum als ausreichende Ursache für einen völlig anderen Reaktionsverlauf gelten — zwei verschiedene Krystallformen bemerkte, aus denen durch Umkrystallisiren und Trocknen über Schwefelsäure laut Analyse und Molekulargewichtsbestimmung eine durch Zusammentritt zweier Moleküle Anthranilsäuremethylester mit einem Molekül Formaldehyd unter Wasseraustritt entstandene Verbindung isolirt wurde, der der Entdecker die Constitution eines Diphenylmethylenindicarbonsäuredimethylesters

zuschreibt. Die anscheinend so einfache Reaction zwischen Formaldehyd und Anthranilsäuremethylester kann also offenbar in sehr verschiedener Weise verlaufen.

Ich habe daher meine im Jahre 1899 ausgeführten Versuche über diesen Gegenstand nach Kenntnissnahme der Mehner'schen Veröffentlichung wiederholt und möchte über das Ergebniss schon jetzt kurz berichten, um nicht zwei scheinbar widersprechende Litteraturangaben ohne Erklärung neben einander stehen zu lassen.

¹⁾ Vgl. dies. Journ. [2] (1900) **61**, 225, 228, 233; (1901) **63**, 385, 392.

²⁾ Das. (1901) **63**, 387.

³⁾ Das. (1901) **63**, 244.

Die Condensation wurde, wie ich meinen älteren Aufzeichnungen entnehme, damals zunächst mit kleinen Mengen (5 Ccm. geschmolzener Anthranilsäuremethylester) unter Eiszusatz ausgeführt; die durch Umkrystallisiren aus Chloroform erhaltenen grossen compacten Krystalle, deren Analyse gar keine Schwierigkeiten bereitete und gut auf die Formel des Methylenanthranilsäuremethylesters stimmende Zahlen lieferte¹⁾, schmolzen bei 113°. Schon damals wurde beobachtet, dass der Schmelzpunkt des Rohproduktes sich durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist (feine, seidenglänzende, concentrisch gruppirte, sich leicht verfilzende Nadeln vom Schmelzp. 115°—118°; auch Mehner, der bei Gegenwart von Alkohol arbeitete, beobachtete ein Gewirr feiner Nadeln vom Schmelzp. 118°—120°) ungewöhnlich erhöhte. Auf diesen Umstand, der jetzt nach der Publikation Mehner's Bedeutung gewinnt, wurde damals ebenso wenig Gewicht gelegt wie auf die weitere Thatsache, dass bei der Ausführung im grösseren Maassstabe auch aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff Krystalle erhalten werden, deren Schmelzpunkt sich dem von Mehner angegebenen nähert. Ich ziehe jetzt das letztgenannte Lösungsmittel vor, nachdem sich herausstellte, dass die bei Sommertemperatur abgesaugten Produkte in Chloroformlösung selbst beim Verdunsten im Eisschrank mitunter verharzten. Aus je 10 Grm. eines im grösseren Maassstabe hergestellten Rohproduktes erhielt ich durch Lösen in 52 Ccm. heissem Schwefelkohlenstoff und Krystallisirenlassen im Vacuum (Luftzutritt ist beim Umkrystallisiren dieser Körper möglichst zu vermeiden) 7,5 Grm. sehr schöne glasglänzende Krystalle, die bei 117° schmolzen. Zerreibt man diese, so wird der Körper in so hohem Grade elektrisch, dass sich das Pulver nur äusserst schwer behandeln lässt. Dieses Verhalten, von welchem Mehner nichts erwähnt, ist für diese Substanz äusserst charakteristisch.²⁾ Ihre Analyse stimmte auf ein Additionsprodukt von einem Molekül Formaldehyd mit 2 Mol. An-

¹⁾ Auf S. 388 meiner Abhandlung in dies. Journ. soll es natürlich auf Zeile 8 von oben statt „0,0117 Grm. CO₂“ heissen: „0,4117 Grm. CO₂“.

²⁾ An einer stickstoffhaltigen Substanz scheinen so stark elektrische Eigenschaften bisher noch nicht beobachtet zu sein, wohl aber z. B. an der Lobarsäure C₂₄H₂₆O₈ durch Knop (Chem. Centralbl. 1872, III, 173) und Zopf (Ann. Chem. (1901) 317, 134).

thranilsäuremethylester; noch besser freilich auf einen durch Oxydation entstandenen Körper $C_{17}H_{18}N_2O_5$.

I. 0,1557 Grm. Krystalle gaben 0,3504 Grm. CO_2 u. 0,0768 Grm. H_2O .

II. 0,1559 Grm. ebenso gaben 0,3541 Grm. CO_2 und 0,0719 Grm. H_2O .

III. 0,1749 Grm., 60 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,3919 Grm. CO_2 und 0,0890 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O_5 = 329,8$:	Gefunden:			Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_5 = 327,8$:
C	61,56	I. 61,38	II. 61,01	III. 61,12	61,79 %
H	6,08	5,52	5,16	5,69	5,49 „

Das Produkt scheint sich also von dem Mehner'schen Körper nur durch den Mehrgehalt eines Moleküls Wasser zu unterscheiden, welches aber bei mehrtägigem Trocknen des feingepulverten Körpers im Vacuum über Schwefelsäure nicht entwich. Unter welchen Umständen dieses Molekül Wasser fortgeht, vermag ich noch nicht anzugeben; ältere Produkte gaben noch höhere Zahlen für Kohlenstoff als Analyse II. Die von Mehner mit der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung kann ich bestätigen. Die Versuche wurden nach einer von mir in Gemeinschaft mit M. v. Unruh ausgearbeiteten Weise¹⁾ im Weinhold'schen Vacuumgefäß in Schwefelkohlenstofflösung ausgeführt und ergaben:

Molekulargewicht.

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_4$:	Gefunden:
= 312	310,2 %
—	298,5 „
—	296,1 „
—	301,4 „
—	292,3 „
—	298,5 „
312	300 (Mittel).

Während ich nach dieser Richtung hin die Angaben Mehner's vollkommen bestätigen kann, ist dies nicht der Fall bezüglich seiner Behauptung, dass der als Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylester angesprochene Körper bei 100° bereits allen Formaldehyd abspalte; ein so glatter

¹⁾ Die Einzelheiten dieser Methode werden demnächst in der „Zeitschrift für anorganische Chemie“ veröffentlicht.

Zerfall würde auch mit der von Mehner angenommenen Constitution schwer vereinbar sein. Das aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisierte Produkt von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O$ gab mir in der That beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure nur sehr wenig Formaldehyd, kaum $\frac{1}{15}$ der berechneten Menge. Glatt ging dagegen die Synthese, selbst bei Gegenwart überschüssigen Formaldehyds, in verdünnter Lösung von statten: 1,241 Grm. Anthranilsäuremethylester verbrauchten bei dreistündigem Schütteln, wie durch Zurücktitriren ermittelt wurde, 0,1285 Grm., während sich 0,124 Grm. Formaldehyd berechnen.

Auf Grund meiner bisherigen Versuche glaube ich, wenn auch noch mit Vorbehalt, Folgendes als den wahrscheinlichen Verlauf der Reaction zwischen Formaldehydlösung und Anthranilsäuremethylester ansehen zu dürfen:

Erste Phase: Ein Molekül Formaldehyd verbindet sich unter Wasseraustritt mit einem Molekül Anthranilsäuremethylester $C_8H_9NO_2$ zu Methylenanthranilsäuremethylester $C_9H_9NO_2$;

Zweite Phase: Zwei Moleküle Methylenanthranilsäuremethylester reagiren mit zwei Molekülen Wasser unter Austritt eines Moleküls Formaldehyd, wodurch der Körper $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O$ entsteht;

Dritte Phase: Unter noch nicht genau bekannten Umständen verliert der Körper $C_{17}H_{18}N_2O_4 + H_2O$ ein Molekül Wasser und geht in die von Mehner beschriebene Substanz $C_{17}H_{18}N_2O_4$ über.

Diese drei Phasen lassen sich schwer auseinander halten, und da die drei Endprodukte sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse aufweisen und sich beim Erkalten oder Verdunsten der Lösungsmittel zu schönen, anscheinend ganz homogenen Mischkrystallen vereinigen, so erklären sich leicht die analytischen Schwierigkeiten, mit denen auch Mehner zu kämpfen gehabt hat.

Halle a. S., den 14. Juni 1901.