

Über Umsetzungsprodukte der Anthranilsäure mit Dicarbonsäure-chloriden

Von

I. Butula* und W. Otting

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie,
Heidelberg

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Februar 1968)

Das Kondensationsprodukt von Anthranilsäure mit Phthalylchlorid, das in der Literatur irrtümlich als „Anthranilsäure-phthaliden-iminoätherester“ (**1**) beschrieben wurde, erwies sich nach IR-Spektren und Umwandlungsreaktionen als 2-[2-Carboxyphenyl]-3,1-benzoxazin-4-on (**4**). Weitere Derivate der Anthranilsäure sowie das dem **1** entsprechende N-Methyl-spiro-[2*H*-3,1-benzoxazin-2,1'-phthalan]-4,3'-dion werden beschrieben.

The condensation product of anthranilic acid with phthalylchloride, wrongly described as “anthranilic acid phthalidene iminoether ester” was shown to be 2-[2-carboxyphenyl]-3,1-benzoxazin-4-one (**4**) by IR-spectra and chemical reactions. Further derivatives of anthranilic acid and N-Methyl-spiro-[2*H*-3,1-benzoxazin-2.1'-phthalan]-4,3'-dione, a derivative of **1**, are described.

Die von Kaufmann, Seher und Hagedorn¹ durch Kondensation von Anthranilsäure mit Phthalylchlorid gewonnene Verbindung A mit dem Schmp. von 160—161° zeigt im IR-Spektrum (Abb. 1) bei 3,75 und 3,91 μ typische Banden einer Carbonsäure und kann daher kein „Anthranilsäure-phthaliden-iminoätherester“ (**1**) sein. Molekulargewichtsbestim-

* Neue Anschrift: Fa. Rhein-Chemie, Mannheim-Rheinau, Mühlheimer Straße.

¹ H. P. Kaufmann, A. Seher und P. Hagedorn, Ann. Chem. **587**, 226 (1954).

mung und Elementaranalysen lassen auf eine Substanz schließen, die aus einem Mol Anthranilsäure und 1 Mol Phthalsäure entstanden ist. Von den isomeren Verbindungen mit einer freien Carboxyl-Gruppe (2, 3 und 4)

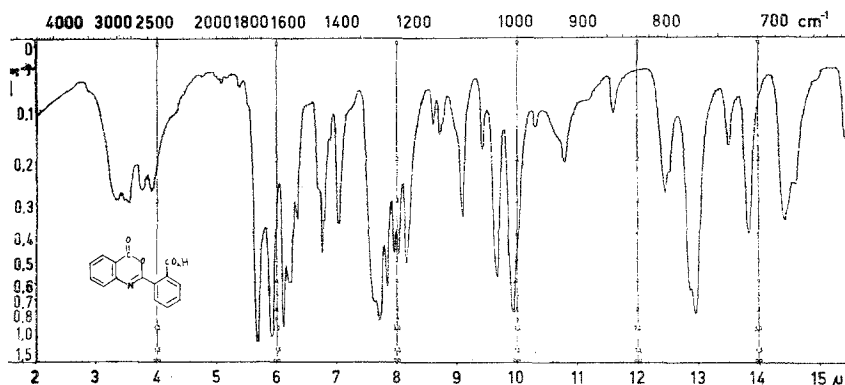
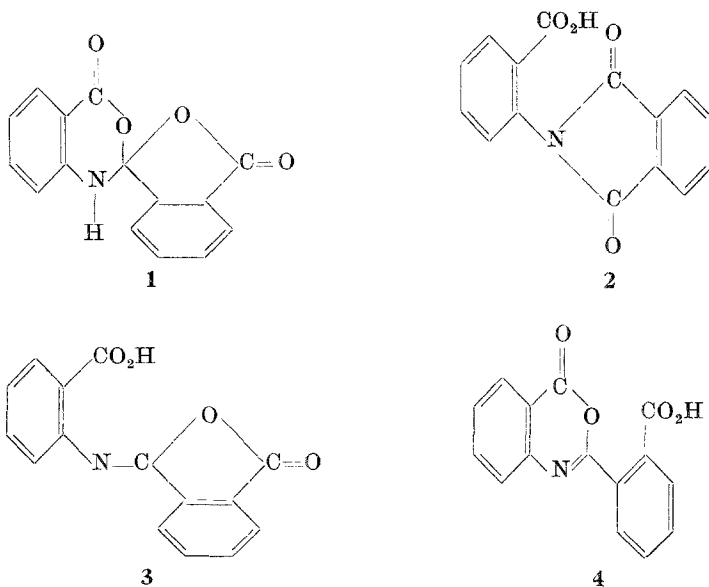


Abb. 1. IR-Spektrum von 2-[2'-Carboxy-phenyl]-3,1-benzoxazin-4-on (4) (Preßling in KBr. P. E. 21)

konnte die bekannte 2-Phthalimido-benzoesäure (2) auf Grund des IR-Spektrums und des Schmp. (216—218°) ausgeschlossen werden.



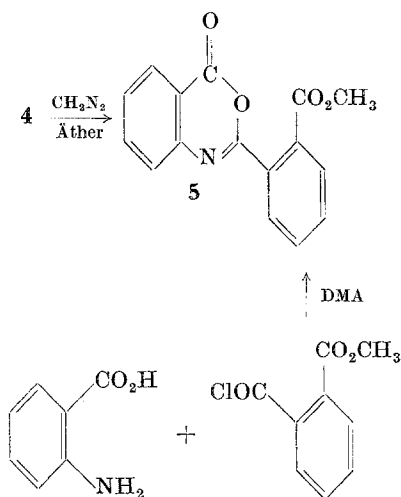
Das IR-Spektrum von A zeigt im Doppelbindungsbereich drei starke und scharfe Banden bei 1761/cm, 1686/cm und 1634/cm. Die mittelstarken Banden bei 1613 und 1577/cm gehören zu den Ringschwingungen der Aro-

maten. Von den starken Banden kann die erste bei 1761/cm der ν (CO) des Lactons zugeordnet werden. Die beiden anderen gehören zur ν (CO) der Säure bzw. der ν (C=N). Bei in o-Stellung substituierten Benzoesäuren wird die ν (CO) um 1650/cm gefunden, wenn der Substituent N ist; ist der Substituent C, dann ist die ν (CO) der Säure kürzerwellig. Die ν (C=N) von Isophthalimiden erscheint um 1700/cm, während sie in Benzoxazolonen um 1665/cm auftritt.

Hiernach spricht das IR-Spektrum eher für die Struktur 4 als 3. 1686/cm gehört demnach zur ν (CO) der Säure und 1634/cm zur ν (C=N).

Diese Zuordnung wird durch das Spektrum des Esters 5 bestätigt. Die Bande bei 1686/cm erscheint kurzweilig nach 1706/cm verschoben, während die Bande bei 1634/cm erhalten bleibt.

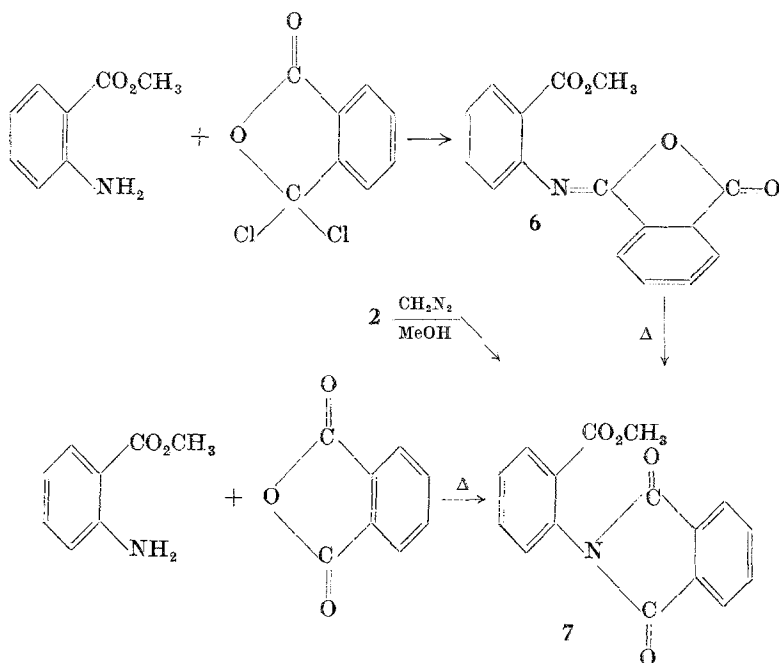
Auch der chemische Befund spricht für diese Zuordnung. 4 wird mit Diazomethan in trockenem Äther in den Methylester 5 übergeführt. Der gleiche Ester wird durch Umsetzung von Anthranilsäure mit Phthalsäuremethylester-chlorid in Dimethylanilin (DMA) erhalten.



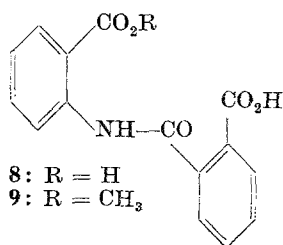
Den zur Säure 3 gehörigen Methylester 6 erhält man bei der Umsetzung von Anthranilsäure-methylester mit o-Phthalylchlorid. Beim Methylieren von 2 oder bei der Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Anthranilsäure-methylester entsteht der Ester 7. Der Phthalidyliminoester 6 geht beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in den 2-Phthalimido-benzoesäure-methylester 7 über.

² S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 2261 (1878).

³ W. R. Roderick und P. L. Bhatia, J. org. Chem. **28**, 2018 (1963).



Wie erwartet, zeigen die Verbindungen des Typs **2**, **3** und **4** unterschiedliches Verhalten gegenüber Alkali. Durch Lösen in kalter acetonwäßriger Natronlauge und Ansäuern mit HCl wird **4** in N-[2-Carboxyphenyl]-phthalamidsäure (**8**), **6** in N-[2-Methoxycarbonyl-phenyl]-phthalamidsäure (**9**) umgewandelt. Unter diesen Bedingungen werden **2** und **7** unverändert zurückgewonnen.



Wird **2**, **4** oder **8** in Essigsäureanhydrid gekocht, so bildet sich stets das Essigsäure-[2-phthalimido-benzoesäure]-anhydrid (**10**), das beim Disproportionieren in Xylol in das symmetrische Anhydrid **11** übergeht.

Behandelt man **4** mit Keten oder Essigsäureanhydrid bei tieferen Temperaturen, so entsteht eine neue Verbindung, die sich oberhalb 140° zersetzt und wieder symmetr. Anhydrid **11** liefert. Man sollte erwarten, daß eine Verbindung der Formel **12** entsteht. Das IR-Spektrum (Abb. 2)

paßt jedoch nicht zu dieser Struktur, denn die $>C=N$ -Absorption bei $1670/\text{cm}$ fehlt völlig, die erste $>CO$ -Bande liegt bei $1759/\text{cm}$ statt bei

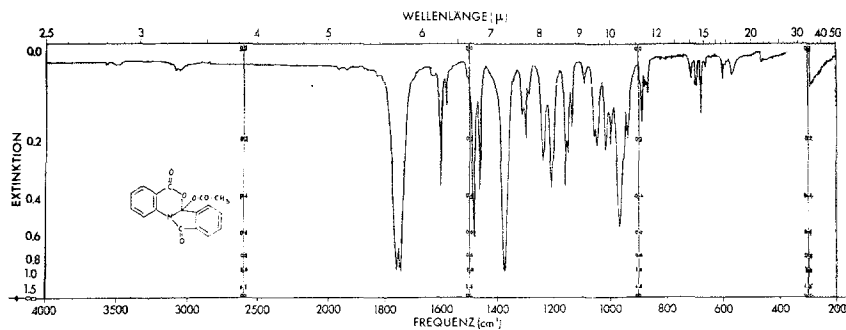
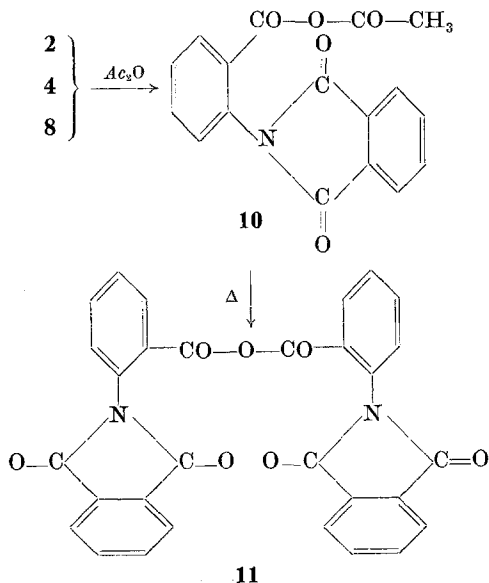
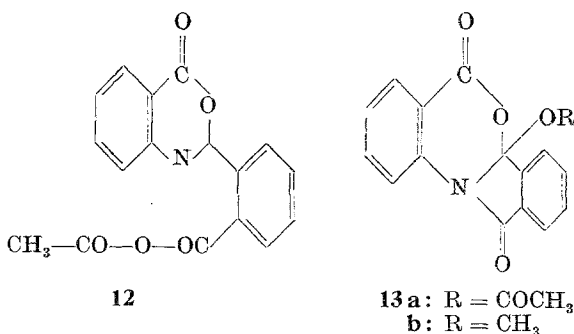


Abb. 2. IR-Spektrum von 6a-Acetoxy-6a,11-dihydro-5H-isoindolo[2,1-a][3,1]benzoxazin-5,11-dion (**13 a**) (Lsg. in CCl_4 · P. E. 621)

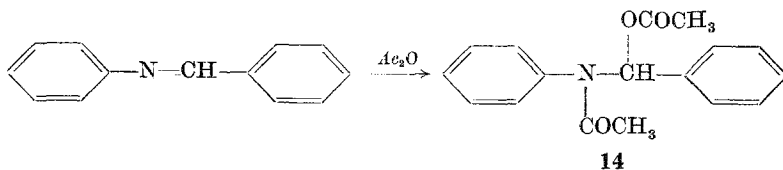
$1800\text{—}1820/\text{cm}$, wo sie normalerweise bei gemischten Anhydriden beobachtet wird.



Die Substanz muß also eine andere Struktur besitzen. Wir nehmen an, daß es zuerst zur Bildung von gemischtem Anhydrid (**12**) kommt. Die Anhydrid-Gruppe lagert sich sofort intramolekular an die $C=N$ -Doppelbindung an und es entsteht das 6a-Acetoxy-6a,11-dihydro-isoindolo[2,1-a][3,1]benzoxazin-5,11-dion (**13 a**). Diese Reaktion entspricht der in



der Literatur beschriebenen Anlagerung von Essigsäureanhydrid an Benzanilin⁴ unter Bildung von N-(α -Acetoxy-benzyl)-acetanilid **14**.

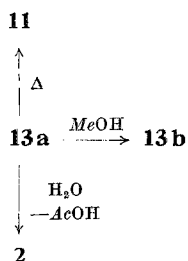


Das IR-Spektrum der in CCl₄ gelösten Substanz (Abb. 2) paßt zur Struktur **13 a**. Es zeigt zwei gleichstarke Banden im C=O-Bereich bei 1759 und 1746/cm. Aus einem Vergleich mit dem IR-Spektrum des Methoxy-derivats **13 b** muß man annehmen, daß die ν (C=O)-Banden der Lactam- und Estergruppe bei 1759/cm zusammenfallen. Beim IR-Spektrum von **13 b** verhalten sich die integrierten Intensitäten der Banden 1758 : 1738 = 5 : 11. Die CO-Bande der Lactamgruppe ist also etwa doppelt so stark wie die der Lactongruppe. Da die CO-Banden von Lacton- und Estergruppen vergleichbare Intensitäten aufweisen, ist verständlich, daß bei Überlagerung von Lacton- und Ester-CO-Bande diese die gleiche Intensität besitzen wie die Lactambande, was in Abb. 2 beobachtet wird. Auch chemische Reaktionen stehen im Einklang mit der Struktur **13 a**. Durch Hydrolyse in wäßrigem Aceton bei Raumtemperatur entsteht 2-Phthalimido-benzoesäure (**2**) und nicht etwa die Säure **4**, die sich bilden müßte, wenn die Verbindung die Konstitution **12** besäße.

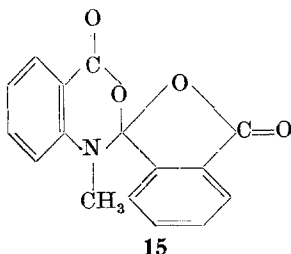
Kocht man **13 a** in Methanol, so entsteht das Methoxy-Derivat **13 b**, und nicht Ester **5**, **6** oder **7**. Im Gegensatz zur Acetoxy-Verbindung **13 a**, die beim Erhitzen Essigsäureanhydrid abspaltet und in das Anhydrid **11** übergeht, ist **13 b** thermisch stabil.

Es wurde nun versucht, die irrtümlich beschriebene heterocyclische Verbindung **1** zu synthetisieren. Dies gelang (in Form ihres N-Methyl-

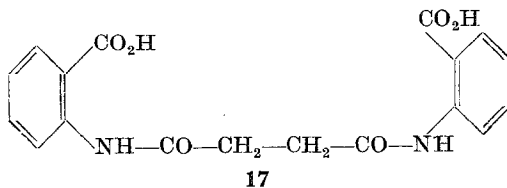
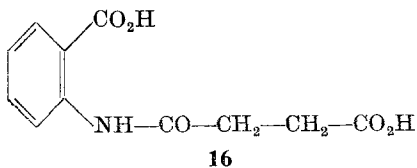
⁴ H. R. Snyder, D. B. Bright und J. C. Lorenz, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1836 (1951); A. W. Burgstahler, l. c. **73**, 3021 (1951).



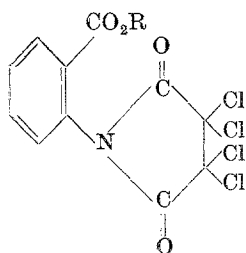
Derivats **15**) durch Umsetzung von N-Methyl-anthranilsäure mit Phthalylchlorid. Das IR-Spektrum dieser Verbindung (in KBr) zeigt zwei gleich starke $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden bei 1778 und 1750/cm und keine Banden, die für eine Carbonsäure sprechen.



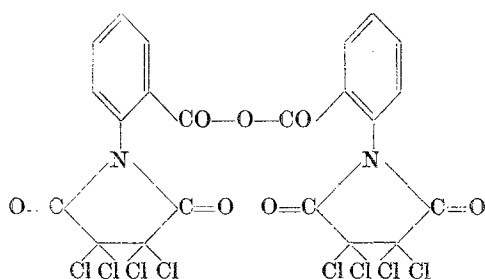
Bei Umsetzung von Anthranilsäure mit Succinylchlorid wird unter unseren Versuchsbedingungen kein Imid- bzw. Benzoxazin-Derivat gewonnen. Die Produkte erweisen sich als N-(2-Carboxy-phenyl)-bernsteinsäure-monoamid (**16**) bzw. N,N'-Di-(2-carboxy-phenyl)-bernsteinsäurediamid (**17**).



Die Reaktion mit Tetrachlorbernsteinsäuredichlorid verläuft unter Bildung von 2-Tetrachlor-succinimido-benzoesäure **18** oder deren Anhydrid **19**.

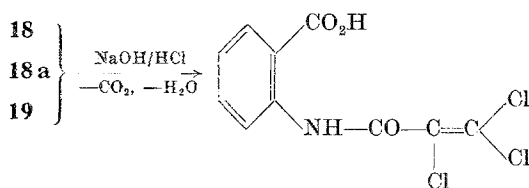


18: R = H—

18a: R = CH₃CO—

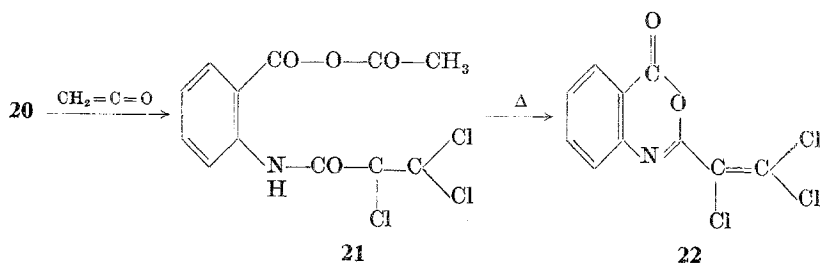
19

18 wird durch Kochen in Essigsäureanhydrid in das gemischte Anhydrid 18 a übergeführt, welches beim Erhitzen auf 140° im Vak. in das symmetrische Anhydrid 19 übergeht. 19 ist gegen saure Hydrolyse sehr stabil. Es wird durch mehrstündiges Kochen in methanolisch-wäßriger Salzsäure nicht verändert. Dagegen werden 18, 18 a und 19 durch Einwirkung von Alkali in die 2-Trichloracrylamido-benzoesäure 20 übergeführt.



20

Das aus 20 durch Ketenieren gewonnene gemischte Anhydrid 21 zerfällt beim Erhitzen über den Schmp. in 2-Trichloräthylen-3,1-benzoxazin-4-on (22).



21

22

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte (nicht korrigiert) wurden im Kupferblock bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät 21 und 621, die NMR-Spektren mit einem Spektrometer HA-100 der Firma VARIAN gemessen. Molekulargewichtsbestimmung erfolgte mit einem Osmometer. Für

die Säulenchromatographie diente Kieselgel (0,2—0,5 mm) der Firma Merck. Zur Charakterisierung der IR-Spektren (KBr-Preßlinge) werden außer den stärksten Banden einige für die jeweilige Struktur typische Banden angegeben, relative Intensitäten in (). Die Spektren werden in der DMS-Kartei⁵ [Nr. 16 910—16 928] veröffentlicht.

2-[2'-Carboxy-phenyl]-3,1-benzoxazin-4-on (4)

Die Verbindung wurde nach Kaufmann und Mitarb.¹ hergestellt; Schmp. 158—160° (C₁₅H₉NO₄).

IR-Spektrum (vgl. Abb. 1):		3000	(3)	ν (OH), Säure
		2830	(3)	
		2670	(2)	
		2560	(2)	
		1760	(10)	ν (C=O), Lacton
		1688	(9)	ν (C=O), Säure
		1635	(8)	ν (C=N)
		1295	(7)	ν (C—O)
		1007	(7)	γ (CH), o-disubstituierte Aromaten.
		771	(7)	

2-[2'-Methoxycarbonyl-phenyl]-3,1-benzoxazin-4-on (5)

a) 270 mg 4 wurden in trockenem Äther suspendiert und CH₂N₂ so lange eingeleitet, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach Einengen und Versetzen mit Benzin kristallisierte 250 mg Methylester 5 aus. Schmp. 113—115°.

C₁₆H₁₁NO₄. Ber. C 68,32, H 3,94, N 4,98.
Gef. C 68,14, H 4,16, N 5,01.

IR-Spektrum:		1765	(10)	ν (C=O), Lacton
		1735	(9)	ν (C=O), Ester
		1635	(6)	ν (C=N)
		1295	(6)	ν (C—O)
		1276	(8)	ν (C—O)
		768	(8)	γ (CH).

b) Das aus 5 g Phthalsäure-monomethylester und SOCl₂ gewonnene Säurechlorid⁶ wurde in 50 ml Äther gelöst und zu einer Lösung von 2,8 g Anthranilsäure in 35 ml Dimethylanilin (DMA) zugetropft. Anschließend wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt und im Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde in Essigester aufgenommen, mit verd. HCl und Wasser gewaschen, die Lösung mit Na₂SO₄ getrocknet, abgedampft und das hinterbliebene Öl aus Äther/Benzin umkristallisiert. Man erhielt 2,2 g 5 mit Schmp. 109—111°. Das Produkt war nach Mischschmp. und IR-Spektrum mit dem unter a) gewonnenen Produkt identisch.

3-Oxo-1-[2-methoxycarbonyl-phenylimino]-phthalan (6)

3 g Anthranilsäure-methylester wurden in 15 ml DMA gelöst und zu einer Lösung von 4 g Phthalylchlorid in 50 ml Äther zugetropft. Nach ½stdg.

⁵ Dokumentation der Molekülspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Butterworths, London.

⁶ H. Meyer, Mh. Chem. 22, 578 (1901).

Kochen wurde das *DMA*-Hydrochlorid abgenutzt, gut mit Essigester gewaschen und das Filtrat 2mal mit 100 ml *n*-HCl und 3mal mit Wasser ausgewaschen. Die Lösung gab nach Entfernen des Lösungsmittels einen öligen Rückstand, der beim Stehen erstarrte und nach Umkristallisieren aus Benzol/Benzin 4 g (70%) **6**, Schmp. 84—86°, lieferte. Reine Substanz schmolz bei 88—90°.

$C_{16}H_{11}NO_4$ (281,3). Ber. C 68,32, H 3,94, N 4,98.
Gef. C 68,05, H 3,78, N 4,70.
Mol.-Gew. 278

IR-Spektrum: 1800 (5) ν (C=O), Lacton
1720 (10) ν (C=O), Ester
1278 (6) } ν (C—O)
1258 (5) }
936 (7)
767 (4) γ (CH)
696 (7).

Wenn man das Phthalylechlorid zu Anthranilsäure-methylester zutropfen ließ, erhielt man neben **7** überwiegend das in Benzol schwer lösliche *N,N'*-Di-[2-methoxycarbonyl-phenyl]-phthalsäure-diamid (**6a**), Schmp. 210—212°.

$C_{24}H_{20}N_2O_6$ (432,4). Ber. C 66,66, H 4,66, N 6,48.
Gef. C 66,59, H 4,50, N 6,78.
Mol.-Gew. 425

IR-Spektrum: 3255 (2) ν (NH)
1678 (8) ν (C=O)
1525 (6) Amid II
1262 (10) ν (C—O)
1242 (8) ν (C—O)
762 (4) γ (CH)
752 (4) γ (CH)

Nur eine ν (C=O)-Bande. Die Ester C=O-Banden sind langwellig verschoben (H-Brücke von NH) und werden von Amid I überdeckt.

2-Phthalimido-benzoesäuremethylester (**7**)

a) 100 mg **6** wurden 10 Min. auf 140—150° erhitzt, abgekühlt und aus Essigester umkristallisiert. Der 2-Phthalimido-benzoesäuremethylester (**7**) schmolz bei 156—158° (Lit. ⁷ 162°).

IR-Spektrum: 1780 (2) } ν (C=O)
1718 (10) }
1390 (8)
1277 (4) } ν (C—O), Ester
1125 (5) }
763 (3) γ (CH), o-disubstit. Aromat
727 (3) }
720 (5) } γ (CH), Phthalimid
711 (4) }

⁷ G. Wanag und A. Veinbergs, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1558 (1942).

b) 500 mg 2-Phthalimido-benzoesäure (2)² wurden in Äther mit CH₂N₂ methyliert. Man erhält 450 mg (85%) 7, Schmp. 154—156°.

c) Beim Schmelzen von äquimol. Mengen von Anthranilsäuremethylester und Phthalsäureanhydrid entsteht 7 neben 6a.

N-[2-Carboxy-phenyl]-phthalamidsäure (8)

261 mg 4 wurde in 5 ml Aceton gelöst, 1 ml *n*-NaOH zugegeben, mit Wasser verdünnt und mit 1 ml *n*-HCl versetzt. Nach Einengen im Vak. wurde das Produkt abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 260 mg (90%), Schmp. 170—172° (Lit. ⁸ 172—173°).

8 erhielt man auch in 90proz. Ausb. durch Kochen äquimol. Mengen von Phthalsäureanhydrid und Anthranilsäure in Dioxan. Die Analyse (CH, N) bestätigte die Bruttoformel C₁₅H₁₁NO₅.

IR-Spektrum:	3125	(5, br.)	} v (NH) und v (OH), Säure
	2630—2530	(2)	
	1710	(8, Sch)	} v (C=O), Säure
	1695	(8, Sch)	
	1680	(8)	Amid I
	1530	(10)	Amid II
	1210	(7, br.)	v (C—O)
	752	(9)	γ (CH)

N-[2-Methoxycarbonyl-phenyl]-phthalamidsäure (9)

281 g 6 wurde in 5 ml Aceton gelöst und 1 ml *n*-NaOH zugegeben. Anschließend wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und mit 1 ml *n*-HCl neutralisiert. Ausgefallene Kristalle wurden abgesaugt und aus Aceton/Wasser umkristallisiert; Ausb. 260 mg (87%), Schmp. 143—144° (Lit. ⁹ 145—147°). Die Analyse (CH, N) bestätigte die Formel C₁₆H₁₃NO₅ (9).

IR-Spektrum:	2660	(1)	} v (OH), Säure
	2545	(1)	
	1700	(7, Sch)	} v (C=O)
	1686	(10)	
	1673	(7)	
	1525	(7)	Amid II
	1298	(7)	} v (C—O)
	1272	(7)	
	757	(5)	γ (CH)

9 gewinnt man auch durch ½stdg. Kochen äquimol. Mengen Phthalsäureanhydrid und Anthranilsäure-methylester in Aceton.

Essigsäure-[2-phthalimido-benzoesäure]-anhydrid (10)

267 g 4 wurden in 10 ml Ac₂O 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, abgedampft und aus Benzol/Benzin umkristallisiert. Man erhielt 270 mg (87%) 10 mit Schmp. 116—118°.

⁸ A. Ludwig und R. J. Georgescu, Bul. Chim. Soc. Române Chim. **39**, 41 (1937/38) [Chem. Abstr. **34**, 5067⁴ (1940)].

⁹ S. Gabriel und B. Löwenberg, Ber. dtseh. chem. Ges. **51**, 1493 (1918).

Die gleiche Verbindung gewinnt man in fast quantit. Ausb. durch Kochen von **2** oder **8** in Ac_2O .

$C_{17}H_{11}NO_5$. Ber. C 66,02, H 3,59, N 4,53.

Gef. C 66,06, H 3,84, N 4,63.

IR-Spektrum: 1805 (6) ν (C=O), Anhydrid
 1725 (10) ν (C=O)
 1385 (8)
 1175 (7)
 1005 (8, br.)
 775 (3) γ (CH), Benzoessäure-Ring
 717 (5) γ (CH), Phthalimid-Ring

[2-Phthalimido-benzoessäure]-anhydrid (**11**)

500 mg **10** wurden in 30 ml Xylol $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und das Xylol abdestilliert. Der Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus Essigester 390 mg (92%) **11**. Schmp. 287—288°.

Auf gleiche Weise erhielt man **11** aus **13a**; Ausb. 90%.

$C_{30}H_{16}N_2O_7$. Ber. C 69,77, H 3,12, N 5,42.

Gef. C 69,90, H 3,31, N 5,28.

IR-Spektrum: 1798 (6) ν (C=O), Anhydrid
 1725 (10) ν (C=O)
 1383 (8)
 1209 (5)
 1017 (5) ν (C—O), Anhydrid
 718 (4) γ (CH), Phthalimid-Ring
 708 (4)

6a-Acetoxy-6a,11-dihydro-5H-isoindolo[2,1-a][3,1]benzoxazin-5,11-dion (**13a**)

a) 1 g **4** wurde in 50 ml Benzol + 20 ml Dioxan bis zum Lösen kettiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. wurde der ölige Rückstand aus Benzol/Benzin umkristallisiert. Ausb. 0,9 g (79%). Die Substanz schmolz beim schnellen Erhitzen in vorgeheiztem Kupferblock bei ca. 150°, wurde wieder fest und schmolz bei 280°.

b) 0,5 g **4** wurden in 10 ml Ac_2O bis zum Lösen auf 60° erhitzt (10 Min.) und im Vak. das Anhydrid entfernt. Der Rückstand gab nach Umkristallisieren 0,52 g (91%) **13a**.

$C_{17}H_{11}NO_5$. Ber. C 66,02, H 3,59, N 4,53, CH_3CO 13,92.

Gef. C 65,92, H 3,71, N 4,54, CH_3CO 14,63.

IR-Spektrum: Abb. 2 (Lösung in CCl_4)
 1759 (9) ν (C=O), Ester + Lacton
 1746 (9) ν (C=O), Lactam
 1482 (6) Ring
 1376 (10)
 1160 (4)
 968 (6)

Hydrolyse von **13a**: 200 mg Substanz wurden in 5 ml Aceton und 5 ml H_2O gelöst und über Nacht stehengelassen. Nach Einengen erhielt man 160 mg **2**. Schmp. 216—218° (Lit. ² 216—218°). Mischschmp. mit Vergleichssubstanz ohne Depression.

6a-Methoxy-6a,11-dihydro-5H-isoindolo[2,1-a] [3,1]-benzoxazin-5,11-dion
(13b)

309 mg **13a** wurden in 5 ml Methanol 80 Min. unter Rückfluß gekocht und eingeengt. Man erhielt 260 mg (92%) **13b**, Schmp. 130—132°.

$C_{16}H_{11}NO_4$. Ber. C 68,32, H 3,94, N 4,98.
Gef. C 68,12, H 3,94, N 5,20.

IR-Spektrum: 1750 (8) ν (C=O), Lacton
1732 (10) ν (C=O), Lactam
1368 (7)
1070 (6)
1041 (6)
758 (6) } γ (CH)
752 (5)

N-Methyl-spiro-[1,2-dihydro-4H-3,1-benzoxazin-2,1'-phthalan]-4,3'-dion (15)

1,51 g N-Methyl-anthranilsäure wurden in 2,9 g N,N-Dimethyl-anilin und 50 ml Äther gelöst. Zur Lösung wurden 2,0 g Phthallylchlorid unter Rühren in 10 ml Äther bei 10° zugetropft. Nach 1/2stdg. Rühren wurde das ausgefallene Produkt und Dimethylanilin-Hydrochlorid abgenutscht und gut mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisieren aus $CHCl_3$ /Benzin erhielt man 2,25 g (80%) **15** mit Schmp. 210—212°.

$C_{16}H_{11}NO_4$. Ber. C 68,32, H 3,94, N 4,98.
Gef. C 68,04, H 3,83, N 5,01.

IR-Spektrum: 1777 (9) ν (C=O)
1750 (10) ν (C=O)
1607 (5) Aromat
1365 (7)
1280 (6)
851 (5)
760 (6) γ (CH)

N-[2-Carboxy-phenyl]-bernsteinsäure-monoamid (16)

1,7 g K-Anthranilat wurden in 20 ml Benzol aufgeschlämmt, 1 g Tri-äthylamin zugegeben und 1,6 g Succinylchlorid bei Raumtemp. zugetropft. Nach 2stdg. Rühren bei 60° wurde abfiltriert, das Filtrat eingeengt und mit Benzin gefällt (Aufarbeitung des Filterkuchens s. u.). Man erhielt 0,6 g (25%) **16**; nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser Schmp. 176—178° (Lit.¹⁰ Schmp. 178°). Mischschmp. ohne Depression.

IR-Spektrum: 3320 (2) ν (NH)
3100—2920 (3, br.) } ν (OH), Säure
2650 (2, br.) }
1684 (10) ν (C=O)
1527 (7) Amid II
1252 (8) ν (C—O)
762 (3) γ (CH)

¹⁰ K. Auwers, Ann. Chem. **292**, 191 (1896).

N,N'-Di-[2-carboxy-phenyl]-bernsteinsäure-diamid (**17**)

Filterkuchen des obigen Ansatzes mit Wasser ausgewaschen und aus DMF/Wasser umkristallisiert. Man erhielt 0,7 g (39%) **17** mit Schmp. 244—245°.

$C_{18}H_{16}N_2O_6$. Ber. C 60,67, H 4,53, N 7,86.
Gef. C 60,39, H 4,36, N 7,90.

IR-Spektrum: 3330 (3) ν (NH)
3065—2820 (3) }
2650 (2) } ν (OH), Säure
2560 (2) }
1582 (8) Ring
1686 (7, Sch) }
1670 (10) } ν (C=O)
1528 (7) Amid II
1262 (9) ν (C—O)
760 (4) γ (CH)

Beim Umsetzen von Anthranilsäure in Dimethylanilin mit Succinylchlorid erhielt man **16** in 60% Ausbeute.

2-[Tetrachlorsuccinimido]-benzoesäure (**18**)

1,37 g Anthranilsäure wurden in 10 ml Äther und 5 ml DMA gelöst und 2,8 g Tetrachlor-bernsteinsäure-dichlorid in 5 ml Äther zugetropft. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Kochen und Rühren wurde die äther. Schicht abdekantiert und der Rückstand aus Eisessig/Wasser, dann aus Eisessig umkristallisiert. 1,3 g (36%) **18**, Schmp. 271—273°.

$C_{11}H_5Cl_4NO_4$ (357,0). Ber. C 37,01, H 1,42, N 3,92, Cl 39,73.
Gef. C 37,12, H 1,48, N 4,01, Cl 39,71.
Mol.-Gew. 367

IR-Spektrum: 3010 (2) }
2875 (2) } ν (OH), Säure
2665 (1) }
2550 (1) }
1820 (1) }
1757 (10) } ν (C=O), Ring
1700 (6) } ν (C=O), Säure
1374 (4)
1304 (5)
1200 (5)
850 (4)
735 (6) γ (CH)

Essigsäure-2-[tetrachlorsuccinimido]-benzoesäure-anhydrid (**18a**)

0,5 g **18** wurden in 20 ml Ac_2O $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, abgedampft und der Rückstand aus Essigester/Benzin umkristallisiert. 0,45 g (80%), Schmp. 116—118°.

$C_{13}H_7Cl_4NO_5$. Ber. C 39,13, H 1,76, N 3,51, Cl 35,55.
Gef. C 39,44, H 2,00, N 3,68, Cl 36,20.

IR-Spektrum:	1822	(8)	} ν (C=O), Anhydrid
	1742	(5)	
	1761	(10)	ν (C=O), Ring
	1376	(5)	
	1026	(6)	} ν (C—O), Anhydrid
	1005	(6)	

2-Tetrachlorsuccinimido-benzoesäure-anhydrid (19)

a) 400 mg **18a** wurden in 10 ml Xylol $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht, das Xylol abdestilliert und der Rückstand aus Dioxan/Wasser umkristallisiert; Ausb. 320 mg (91%), Schmp. 260—262°.

$C_{22}H_8Cl_8N_2O_7$ (696,0). Ber. C 37,96, H 1,16, Cl 40,75, N 4,03.
Gef. C 37,71, H 1,35, Cl 40,70, N 4,07.
Mol.-Gew. 667

IR-Spektrum:	1820	(1)	} ν (C=O), Ringe
	1767	(10)	
	1800	(6)	} ν (C=O), Anhydrid
	1735	(3)	
	1374	(4)	
	1217	(6)	
	1025	(6)	ν (C—O), Anhydrid

o-Trichloracrylamino-benzoesäure (20)

0,7 g Anthranilsäure wurde in 10 ml *n*-NaOH gelöst und zur Lösung 1 g Trichloracrylsäurechlorid in 3 ml Aceton zugetropft. Nach 1 Stde. Rühren wurde mit HCl angesäuert und das ausgefallene Produkt aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 1,2 g (82%), Schmp. 208—209°.

$C_{10}H_6Cl_3NO_3$ (294,5). Ber. C 40,78, H 2,05, Cl 36,12, N 4,76.
Gef. C 40,76, H 1,93, Cl 35,74, N 4,96.
Mol.-Gew. 312

IR-Spektrum:	3030	(2, br.)	} ν (OH), Säure
	2870	(2)	
	2660	(1)	
	2565	(1)	
	1695	(6)	ν (C=O), Säure
	1670	(7)	ν (C=O), Amid I
	1530	(7)	Amid II
	1263	(10)	ν (C—O), Säure
	763	(5)	γ (CH)

20 wurde in fast quantit. Ausb. durch Behandlung von **18**, **18a** und **19** mit aceton/wäßriger NaOH bei Raumtemp. und anschließendem Ansäuern mit HCl gewonnen.

Essigsäure-[o-trichloracrylamino-benzoesäure]-anhydrid (21)

530 mg **20** wurden in 20 ml Benzol + 10 ml Dioxan gelöst und Keten im Überschuß eingeleitet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak.

wurde der Rückstand aus Benzol/Benzin umkristallisiert. Ausb. 490 mg (80%), Schmp. 82—83°.

$C_{12}H_8Cl_3NO_4$ (336,6). Ber. C 42,82, H 2,40, Cl 31,60, N 4,16.
Gef. C 42,98, H 2,46, Cl 31,80, N 4,24.
Mol.-Gew. 328

21 zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmp. zu **22**.

2-Trichloräthylen-3,1-benzoxazin-4-on (22)

600 mg **20** wurden $\frac{1}{2}$ Stde. in Essigsäureanhydrid gekocht, bei Normaldruck eingedampft und der Rückstand aus Essigester/Benzin umkristallisiert; Ausb. 400 mg (80%), Schmp. 95—96°.

$C_{10}H_4Cl_3NO_2$. Ber. C 43,43, H 1,46, Cl 38,47, N 5,07.
Gef. C 43,31, H 1,72, Cl 38,81, N 5,16.

IR-Spektrum:

1782	(8)	} ν (C=O)
1772	(10)	
1762	(9)	
1591	(9)	} Ring
1028	(4)	
999	(5)	
937	(5)	
768	(8)	} γ (CH)
682	(4)	