

### 78. Ph. Greiff: Darstellung von Anthranilsäure aus Ortho-nitrotoluol.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. Februar 1880.)

Das grosse Interesse, welches die Ortho-nitroverbindungen der aromatischen Gruppe in neuester Zeit in Anspruch genommen haben, veranlasste mich, Versuche anzustellen, ob die Methylgruppe des Ortho-nitrotoluols, des am leichtesten zugänglichen Orthoderivates, nicht auf irgend eine Weise reactionsfähiger gemacht werden könne.

Es hat diese Aufgabe eigenthümliche Schwierigkeiten, weil die Nitrogruppe in der Orthostellung schützend auf die Methylgruppe einwirkt.

Wachendorff<sup>1)</sup> hat dies zu seinem Leidwesen erfahren, als er durch Einwirkung von Chlor resp. Brom bei höherer Temperatur das Ortho-nitrobenzylchlorid darstellen wollte. Er erhielt anstatt dessen Substanzen, welche die Halogene im Benzolkern enthalten. Unter den Produkten, die er durch Einwirkung von Brom auf Ortho-nitrotoluol erhalten hat, war ein Körper ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit und seine auffallenden Eigenschaften. Er fand für denselben die Zusammensetzung eines Dibromnitrotoluols, fand aber zu gleicher Zeit, dass der Körper in Alkalien löslich ist.

Als ich nun die Versuche von Wachendorff wiederholte, erhielt ich diesen Körper mit der grössten Leichtigkeit und in beträchtlicher Menge.

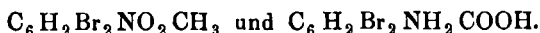
Man braucht das Ortho-nitrotoluol nicht einmal, wie es Wachendorff gethan hat, mit dem Brom in ein Rohr einzuschliessen und auf 160° zu erhitzen, es genügt, in das auf 170° erhitzte Ortho-nitrotoluol Brom eintröpfeln zu lassen. Unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure tritt eine Reaction ein, welche soviel Wärme erzeugt, dass man dieselbe bei Anwendung grösserer Quantitäten, z. B. 200 g, nicht durch äusseres Erhitzen zu unterstützen braucht. Nachdem in dieser Weise 2 Atome Brom eingetragen waren, wurde die Operation unterbrochen, und die nach dem Erkalten vollständig krystallinisch erstarrte Masse in der Wärme mit einer Lösung von kohlen-saurem Natron behandelt.

Auf Zusatz von Säure schied sich aus der von dem unange-griffen gebliebenen Nitrotoluol abfiltrirten Flüssigkeit ein gelblich-weisser, käsiger Niederschlag ab, welcher zur Reinigung durch Kochen mit kohlen-saurem Baryt in das Barytsalz übergeführt wurde. Die Lösung wurde von etwas ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und dann mit Salz-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 185, 259.

säure gefällt. Der so erhaltene, weisse Niederschlag wurde endlich aus Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von  $225^{\circ}$  und erwies sich in ihrem Verhalten als durchaus identisch mit dem von Wachendorff erhaltenen Körper.

Betrachtet man die empirische Zusammensetzung des Dibromnitrotoluols genauer, so ergibt sich, dass dasselbe isomer ist mit der Dibromanthranilsäure:



Die Leichtigkeit, mit der die Substanz sich in Alkalien löst, legte nun die Vermuthung nahe, dass sie nicht, wie Wachendorff meinte, ein gebromtes Nitrotoluol, sondern eine gebromte Anthranilsäure wäre, und in der That wurde auch durch Behandeln derselben mit Natriumamalgam in glatter Weise Anthranilsäure erhalten.

Zu diesem Zweck wurde die Substanz in wenig Natronlauge gelöst und in der Kälte einen Tag mit Natriumamalgam behandelt. Die bräunliche Flüssigkeit wurde darauf mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Kupfer versetzt, wobei sich der charakteristische, grüne Niederschlag von anthranilsaurem Kupfer bildete. Der Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt und die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit eingedunstet. Die dabei ausgeschiedene, kaum gefärbte Krystallmasse wurde durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Die so erhaltene Säure schmolz bei  $142^{\circ}$ , die reine Säure bei  $145^{\circ}$ . Durch salpetrige Säure wurde die Substanz in Salicylsäure und durch Erhitzen mit Kalk in Anilin übergeführt, wodurch der Beweis der Identität der vorliegenden Substanz mit der Anthranilsäure erbracht ist. In Bezug auf die Stellung der Bromatome in der Dibromanthranilsäure ist zu bemerken, dass Hübner<sup>1)</sup> eine Dibromanthranilsäure vom Schmelzpunkt  $196^{\circ}$  durch Nitriren einer Dibrombenzoësäure erhalten hat, und ausserdem<sup>2)</sup> eine damit isomere durch Nitriren der Parametabrombenzoësäure vom Schmelzpunkt  $225^{\circ}$ , von der er es dahingestellt sein lässt, ob sie ein Derivat der Anthranilsäure ist. Die Uebereinstimmung im Schmelzpunkt macht es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass die von Wachendorff und Hübner erhaltenen Substanzen identisch sind und dass diese Säure daher als eine

Parametabromorthoamidobenzoësäure

zu bezeichnen ist.

Die erste Frage, die sich bei Betrachtung dieser höchst auffälligen Reaction darbietet, ist die, ob es die Orthostellung ist, welche den nicht normalen Verlauf derselben bedingt. Aus den Versuchen von

1) Zeitschrift f. Chem., N. F. 7. 65. Handwörterbuch S. 1059.

2) Diese Berichte X, 1706.

Wachendorff scheint hervorzugehen, dass dieselbe bejaht werden muss, da er bei Bromirung von Para- und Metaderivaten keine ähnlichen, in Alkalien lösliche Körper erhalten hat.

Die Orthostellung bedingt also den Austausch zwischen dem Sauerstoff der Nitrogruppe und dem Wasserstoff der Methylgruppe.

Wie diese Wanderung zu Stande kommt, ist bis jetzt nicht mit Sicherheit zu entscheiden; man könnte sich denken, dass als Zwischenprodukt ein nitrites Benzylbromid gebildet wird, welches durch Einwirkung der Nitrogruppe in Anthranilsäure übergeht, ebenso wie Benzylchlorid durch Salpetersäure in Benzoëssäure übergeführt wird. Eine gewisse Aehnlichkeit besteht wohl zwischen dieser Reaction und den Vorgängen bei der sogen. Nitrofuchsin-schmelze, wo auch die Nitrogruppe das Methyl eines Toluidins oxydirt, und endlich mag noch hingewiesen sein auf die Bildung chlorhaltiger Basen bei der Reduction gewisser Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure und ebenso auf die Bildung von Dichloramidophenol bei der Einwirkung von Salzsäure auf Nitrosophenol.

#### 79. Rud. Biedermann: Bericht über Patente.

Fred. Harry Most in Widnes. Verschluss für Behälter oder Trommeln, die kaustisches Natron oder ähnliche Stoffe enthalten. (Engl. P. 5052 v. 10. December 1878.) Der Deckel ist mit mehreren Vorsprüngen oder Stangen versehen, die am unteren Ende etwas gebogen sind. Wenn nach dem Füllen des Behälters und Aufsetzen des Deckels das Aetznatron durch Abkühlung erstarrt, so wird der Deckel an diesen Vorsprüngen festgehalten.

A. Rümpler in Hecklingen. Methode der Darstellung von Gyps- und eisenfreier Magnesia aus rohem Chlormagnesium. (D. P. 8777 v. 15. Juni 1879.) Bei der Fabrikation von Kalisalzen aus Carnalit gehen die Endlaugen meist als unverwerthbar verloren. Diese Lauge enthält neben Chlormagnesium beträchtliche Mengen von schwefelsaurer Magnesia und von schwefelsaurem Eisenoxydul, zwei Verunreinigungen, die bei der Darstellung von Magnesia daraus sehr nachtheilig sind.

Der Erfinder verarbeitet die Endlaugen folgendermaassen:

Eine gewisse Quantität Endlauge wird mit etwa  $\frac{1}{2}$  pCt. ihres Gewichtes an gebranntem Kalk, der gelöscht wird, gemischt. Es entsteht ein grünlich-weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul, gemischt mit etwas Gyps und Magnesiahydrat; die über demselben stehende Lauge enthält aber noch viel schwefelsaure Magnesia, die man noch durch Mischen mit einem Theile der am Schlusse der ganzen Operation entstehenden Lauge (Chlorcalcium) in Chlormagne-