

## 196. Hans Rupe: Ueber einige Derivate der Anthranilsäure.

(Eingegangen am 10. Mai.)

Behufs Vergleichung mit den aus dem *p*-Nitranilin gewonnenen Azofarben schien es von Interesse, auch diejenigen der Nitroanthranilsäure darzustellen, und es wurde deshalb von den Herren E. Kräfft und E. Greiner versucht, die Anthranilsäure direct zu nitriren. Bei Gelegenheit dieser Arbeit wurden auch noch einige andere Abkömmlinge der Anthranilsäure dargestellt.

*m*-Nitroacetylanthranilsäure  
(5-Nitro-acetyl-2-aminobenzoëssäure).

Da die Anthranilsäure in schwefelsaurer Lösung sich nicht nitriren liess, so wurde dieselbe zunächst durch kurzes Kochen mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid in Eisessig acetyliert. Beim Arbeiten in der Kälte wird diese Acetylverbindung auch bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure und stärkster Salpetersäure nicht angegriffen, dagegen gelangt man nach folgender Methode zum Ziele.

20 g Acetylanthranilsäure werden in 100 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und ganz langsam mit 11 g Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.44, gelöst in 20 g Schwefelsäure, versetzt, wobei die Temperatur des Gemisches auf ca. 40° gehalten wird. Nach einigem Stehen wird auf Eis gegossen, und die ausgeschiedene Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 152°.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ .

Procente: N 12.7.

Gef. » » 12.5.

Nitroanthranilsäure  
(5-Nitro-2-aminobenzoëssäure).

Die Entacetylierung der Nitroacetylanthranilsäure muss sehr vorsichtig ausgeführt werden, weil leicht die Carboxylgruppe abgespalten und *p*-Nitranilin gebildet wird (Beweis für die Stellung der Nitrogruppe); beim Kochen mit 50-procentiger Schwefelsäure oder starker Kalilauge ist dies regelmässig der Fall.

Man verfährt am besten so, dass man die Acetylverbindung entweder 1½ Stunden mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, oder aber kurze Zeit, nicht über eine halbe Stunde, mit concentrirter Salzsäure kocht, in letzterem Falle scheidet sich ein braunes Pulver aus, dessen Menge durch Zusatz von Wasser noch vermehrt wird: Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 263°.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ .

Procente: C 46.17, H 3.29, N 15.38.

Gef. » » 46.09, » 3.23, » 15.76.

Demnach ist diese Säure identisch mit der schon von Hübner<sup>1)</sup> aus Nitrosalicylsäureester und Ammoniak dargestellten Nitroanthranilsäure. Basische Eigenschaften besitzt diese Verbindung fast keine mehr, dennoch lässt sie sich wie *p*-Nitranilin diazotiren.

Die durch Kuppelung der Diazoverbindung mit Phenolen u. s. w. erhaltenen Farbstoffe sind, da sie im diazotirten Rest eine Carboxylgruppe enthalten, beizenziehend; die directen Ausfärbungen auf Wolle und Seide sind den analogen *p*-Nitranilinfarbstoffen in der Nuance vollständig gleich. Näher untersucht wurde die mit H-Säure entstehende Verbindung. Die Nitroanthranilsäure wurde unter Vermeidung von Erwärmung in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit Eis ausgefällt und bei 30° auf einmal mit der nöthigen Menge Nitrillösung versetzt. Nach einiger Zeit wurde in eine Lösung von überschüssiger H-Säure in Natronlauge filtrirt; es entstand eine tiefblaue Färbung, welche beim Ansäuern in Kirschroth umschlug.

Auf gebeiztem Kattun werden damit folgende Ausfärbungen erhalten: Eisen giebt ein mattes Oliv, Thonerde ein schwaches, Chrom ein kräftiges Malve; auf Wolle allein wird ein ziemlich dunkles Bordeaux erzeugt.

Erwärmt man eine Lösung der diazotirten Nitroanthranilsäure auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, so erhält man die *m*-Nitrosalicylsäure vom Schmp. 227—228°.

#### Thioharnstoff des Anthranilsäureäthylesters.

Das salzsaure Salz des Anthranilsäureäthylesters (dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Anthranilsäurelösung und Behandlung des so erhaltenen freien Esters in ätherischer Lösung mit gasförmiger Salzsäure) giebt in concentrirter wässriger Lösung mit Rhodankalium versetzt sofort einen weissen krystallinischen Niederschlag des Thioharnstoffes; aus heissem Wasser oder siedendem Lignoïn krystallisirt er in langen weissen Nadeln vom Schmp. 120-121°.

Analyse: Ber. für  $(C_2H_5COO) \cdot C_6H_4 \cdot (NH \cdot CS \cdot NH_2)$ .

Procente: S 14.28.

Gef. » » 13.90.



Kocht man salzsauren Anthranilsäureester 40 Stunden lang in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Rhodankalium, so bemerkt man, nachdem sich der zunächst gebildete Thioharnstoff gelöst

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Pharm. 195, 21.

hat, allmählich die Ausscheidung eines weissen Pulvers. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man das Ketothiotetrahydrochinazolin in weissen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 284°. Bequemer gelangt man zu diesem Körper, wenn man den Thiobarnstoff fünf Minuten lang im Oelbade auf 125° erwärmt und die Schmelze dann aus Eisessig umkrystallisirt. In den meisten Lösungsmitteln ist sie sehr schwer löslich.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_2OS$ .

Procente: C 53.90, H 3.37, N 15.74.

Gef. » » 53.71, » 3.50, » 15.92.

Die Verbindung besitzt saure Eigenschaften, da sie in Natronlauge schon in der Kälte löslich ist.

#### *m*-Nitro-*o*-phenylhydrazidobenzoësäureester.

Da die Reduction der diazotirten *m*-Nitroanthranilsäure zur Hydrazinverbindung Schwierigkeiten machte, so wurde versucht, von der Nitrochlorbenzoësäure ausgehend ein entsprechendes Phenylhydrazido-Derivat zu erhalten.

Die Nitrirung der *o*-Chlorbenzoësäure nach der von Hübner<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Methode, nach welcher die Säure in rauchende Salpetersäure eingetragen und durch Erwärmen in Lösung gebracht wird, giebt sehr schlechte Ausbeuten. Eine theoretische Ausbeute von *m*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäure erzielt man, wenn man 20 g *o*-Chlorbenzoësäure in 100 g concentrirter Schwefelsäure auflöst und dazu unter gutem Rühren ein Gemisch von 15 g Salpetersäure von 100 pCt. und 30 g conc. Schwefelsäure langsam einfliessen lässt. Man lässt über Nacht stehen, giesst auf Eis und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin auf *m*-Nitro-*o*-chlorbenzoësäureäthylester.

1 Mol. des Esters (dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure; Schmp. 28—29°) wird mit 3 bis 4 Mol. Phenylhydrazin einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction ist anfangs oft etwas heftig, so dass der Kolben gelegentlich durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt werden muss. Die dunkelrothe, breiige Masse wird zunächst mit verdünnter Salzsäure durchgearbeitet, durch Aufstreichen auf Thon von Schmierer befreit und schliesslich in kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle aufgenommen. Aus dem Filtrat krystallisiren nach dem Erkalten feine Nadeln des Nitrophenylindazolons, nach dem Einengen der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 222, 195.

Mutterlauge sodann der in Alkohol bedeutend leichter lösliche Nitrophenylhydrazidbenzoesäureäthylester:



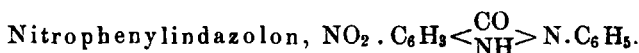
Lange, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 129—130°, in heissem Alkohol leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$ .

Procente: N 13.96.

Gef. » » 14.41.

Der Ester lässt sich leicht durch Erwärmen mit Alkalien und schon mit Sodalösung verseifen, die freie Säure aber ist nicht beständig, sondern geht sogleich über in das



Versetzt man die tiefrothe alkalische Lösung mit verd. Salzsäure, so entsteht ein brauner flockiger Niederschlag; nach dem Filtriren und Trocknen krystallisirt man aus Eisessig um. Gelbgrüne, feine Nadelchen, zersetzen sich beim Erhitzen etwas oberhalb 260°. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, ausgenommen in heissem Eisessig und spurenweise in kochendem Wasser. Dieses Indazolone entsteht in mehr oder weniger grosser Menge direct bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Nitrochlorbenzoesäureester und kann leicht, wie oben gezeigt wurde, von dem Phenylhydrazid-ester getrennt werden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ .

Procente: C 61.18, H 3.56, N 16.37.

Gef. » » 60.66, 61.56, » 3.85, 4.52, » 16.43.

Das Phenylnitroindazolone löst sich leicht in Alkalien mit tieferer Farbe auf, in Sodalösung erst beim Kochen und nur unvollständig. Aus einer concentrirten Natronlösung krystallisirt das Natriumsalz in rothen Blättchen mit grünem Reflex. Die Verbindung hat entschieden chromophoren Charakter; Wolle färbt sich damit beim Erwärmen in Wasser allmählich gelb-grün, gechromte Wolle sogleich mehr gelb-braun.