

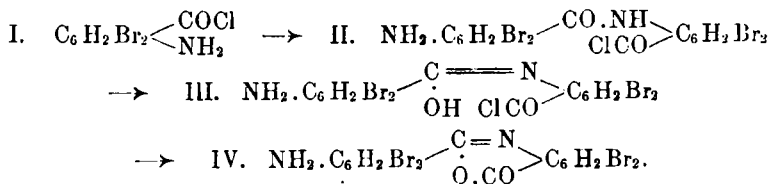
57. Fritz Ullmann und Eduard Kopetschni:
Über 3.5-Dibrom-anthranilsäure.

[Mitteilung aus d. Techn.-chem. Institut d. Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 7. Februr 1911.)

Der Tetrabrom-indigo, der sich durch seine Nuance und seine Echtheitseigenschaften vorteilhaft vom Indigo unterscheidet, wurde bisher nur durch direkte Bromierung von Indigo hergestellt. Wir versuchten, diesen schönen Farbstoff aus der 3.5-Dibrom-anthranilsäure synthetisch aufzubauen. Diese Säure ließ sich in vorzüglicher Weise durch Bromierung von Anthranilsäure in wäßriger saurer Lösung herstellen. Durch Kondensation mit Chloressigsäure geht sie in Dibrom-phenylglycin-carbonsäure über, die sich aber zweckmäßiger durch Bromierung von Phenylglycin-carbonsäure in schwefelsaurer Lösung gewinnen ließ. Bei den Versuchen, diese Verbindung durch Behandeln mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure in Tetrabrom-indigo zu verwandeln, entstand 3.5-Dibromanthranilsäure, jedoch ließ sich der bromierte Indigo durch Behandeln des Glycinderivates mit Essigsäureanhydrid in einer Ausbeute von 69% der Theorie herstellen.

Da die Umsetzung der Dibromanthranilsäure mit Chloressigsäure schlechte Ausbeuten lieferte, so versuchten wir, Dibrom-toluolsulf-anthranilsäure herzustellen aus Dibromanthranilsäure und *p*-Toluolsulfochlorid, die dann voraussichtlich in alkalischer Lösung besser mit Chloressigsäure reagiert hätte. Hierbei bildeten sich bei der Einwirkung der beiden Substanzen in alkalischer Lösung geringe Mengen eines intensiv gelben Körpers, der bei Verwendung von Pyridin oder Diäthylanilin als Lösungsmittel als Hauptprodukt entstand. Diese Substanz war schwefelfrei und erwies sich als ein Benzmetoxazin-Derivat, dessen Stammsubstanz von Schroeter¹⁾ hergestellt wurde.

Die Bildung dieser Verbindung ist derart zu erklären, daß das Toluolsulfochlorid die Dibromanthranilsäure zuerst in das entsprechende Säurechlorid (I.) verwandelt, wie dies Ullmann und Nádai²⁾ zuerst bei Pikrinsäure, Benzoesäure usw. nachgewiesen hatten.



¹⁾ B. 40, 1610, 2628 [1907]; A. 367, 101 [1909].

²⁾ B. 41, 1870, 3832 [1908].

2 Moleküle des gebildeten Säurechlorids kondensieren sich dann zu Dibromanthranoyl-dibromanthranilsäurechlorid (II.); diese Verbindung reagiert nun in ihrer desmotropen Enolform (III.) und spaltet unter dem Einfluß des Pyridins Salzsäure ab unter Bildung des gelben Dibromanthranoyl-dibromanthranilsäure-*O*-anhydrids.

Die Dibromanthranilsäure führten wir nach der Sandmeyer-schen Reaktion in die 2.3.5-Tribrom-benzoesäure über. Beim Versuch, diese Säure mit Glykokoll in 3.5-Dibromphenylglycincarbonsäure zu verwandeln entstand die 3.5-Dibrom-salicylsäure, die sich schon beim Kochen einer alkalischen Lösung von Tribrombenzoesäure bei Gegenwart von Kupfer bildet.



Für die Gewinnung dieser Säure erwies sich folgende Vorschrift als sehr brauchbar, bei der sowohl naszierendes Brom¹⁾, als auch Eisessig²⁾ vermieden wurde.

55 g technischer Anthranilsäure wurden in einem Gemisch von 61 g Salzsäure (spez. Gew. 1.12) und 500 cem Wasser gelöst, die Lösung in einem Filtrierstutzen auf 3 l verdünnt und unter Rühren 129 g Brom mittels Preßluft innerhalb 8–10 Stunden eingeblasen. Das Brom wurde vollständig absorbiert, und die Säure schied sich in weißen Flocken aus, die nach beendigter Umsetzung abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in sehr verdünntem Ammoniak warm gelöst wurden, wobei 1.5 g Tribrom-anilin zurückblieben. Das Filtrat wurde mit Säure versetzt und erwärmt, bis die abgeschiedene Dibromanthranilsäure krystallinische Struktur angenommen hatte. Die Ausbeute betrug 109 g, d. s. 92% der Theorie einer bei 231° schmelzenden Säure, die für alle Umsetzungen rein genug ist. Reinigt man die Säure mittels des schön krystallisierenden Ammoniumsalzes, so steigt der Schmelzpunkt auf 235–235.5° (korr.)

0.2461 g Sbst.: 0.2581 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 0.2552 g Sbst.: 0.3259 g AgBr.

C₇H₅O₂NBr₂. Ber. C 28.47, H 1.70, Br 54.21.
Gef. » 28.60, » 1.90, » 54.34.

Die Dibromanthranilsäure ist in konzentrierter Salzsäure löslich, wird durch Erwärmen mit stark rauchender Schwefelsäure nicht verändert und durch Bromwasser in Tribrom-anilin übergeführt.

Die Diazoniumverbindung ist in wäßriger Lösung sehr beständig und läßt sich z. B. nicht durch Verkochen in die Dibrom-

¹⁾ Am. Soc. 25, 935 [1903].

²⁾ Am. Soc. 30, 1895 [1908].

salicylsäure glatt verwandeln, wohl aber konnte daraus Dibrom-phthalsäure erhalten werden.



14.8 g Dibromanthranilsäure wurden in 2.9 g Soda und 100 ccm Wasser gelöst, 3.7 g Natriumnitrit hinzugefügt und zu einem Gemisch von 16 g Schwefelsäure und 100 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise unter Schütteln hinzugefügt, wobei eine fast klare gelbe Diazoniumlösung entstand, die nach dem Filtrieren mit Lauge neutralisiert und zu einer auf 90° erwärmten Kaliumkupfercyanurlösung (15 g Kupfersulfat, 100 ccm Wasser, 16.5 g Kaliumcyanid) in kleinen Anteilen hinzugefügt wurde. Aus der etwas eingeeengten Lösung schieden sich beim Abkühlen 10.4 g aus, die mit Salzsäure erwärmt und dann mit Äther extrahiert wurden. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben 9.7 g Dibromphthalsäure vom Schmp. 190°. Die rohe Säure wurde in Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und das Filtrat mit rauchender Salzsäure versetzt, wobei sich die reine Säure in glänzenden weißen Nadeln ausschied, die beim raschen Erhitzen bei 198° unter Übergang in das Anhydrid schmolzen.

0.2200 g Sbst.: 0.2393 g CO₂, 0.0255 g H₂O.

C₈H₄O₄Br₂. Ber. C 29.63, H 1.24.

Gef. » 29.66, » 1.29.

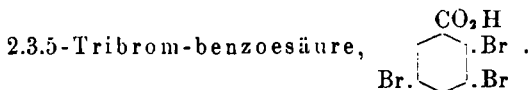
Die Dibromphthalsäure bläut Kongopapier; sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Aceton, leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Benzol und unlöslich in Ligroin.

Das Anhydrid bildet farblose, bei 121.5° schmelzende, gut sublimierende Nadeln, die leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton, schwer in Äther und siedendem Wasser löslich sind.

0.2248 g Sbst.: 0.2597 g CO₂, 0.0163 g H₂O.

C₈H₂O₃Br₂. Ber. C 31.36, H 0.65.

Gef. » 31.51, » 0.81.



Nach folgender Vorschrift erhält man eine völlig farblose Verbindung, die frei von stickstoffhaltigen Produkten ist.

8 g Naturkupfer C wurden in 25 ccm Wasser suspendiert, 40 ccm Bromwasserstoffsäure (40-proz.) hinzugefügt und 10 g Brom eingetragen, das sofort in Reaktion trat. In die zum Sieden erhitzte Lösung wurde die aus 7.4 g

Dibromanthranilsäure, 1,7 g Natriumnitrit und 8 g Schwefelsäure bereitgestellte Diazoniumlösung in kleinen Anteilen eingetragen, die abgeschiedene Tribrombenzoesäure filtriert, durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure vom Kupferbromür befreit und über das Kaliumsalz gereinigt (7,5 g, d. s. 83% der Theorie).

Die Säure bildet farblose, bei 190° schmelzende Nadeln. (Nach Rosanoff und Prager¹⁾ bildet die Säure eine gelbe, bei 193° schmelzende, krystallinische Substanz.) Sie ist leicht in Äther, Aceton und heißem Alkohol, schwer in Benzol und kaum in Ligroin löslich.

0.2291 g Sbst.: 0.1947 g CO₂, 0.0237 g H₂O. — 0.3163 g Sbst.: 0.4972 g AgBr.

C₇H₃O₂Br₃. Ber. C 23.40, H 0.84, Br 66.82.

Gef. » 23.18, » 1.16, » 66.89.

Durch vierstündiges Erhitzen von 2 g Säure mit 15 ccm Methylalkohol und 1.5 ccm Schwefelsäure wurden 1.7 g Ester gewonnen, der aus verdünntem Alkohol in seidenglänzenden, bei 77° schmelzenden, langen Nadeln erhalten wird.

0.1982 g Sbst.: 0.1879 g CO₂, 0.0275 g H₂O.

C₈H₅O₂Br₃. Ber. C 25.74, H 1.35.

Gef. » 25.85, » 1.55.

Der Ester ist leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

In der Tribrombenzoesäure ist das in der 2-Stellung befindliche Bromatom bei Gegenwart von Kupfer außerordentlich reaktionsfähig. So entsteht z. B. die 3.5-Dibrom-salicylsäure beim Erhitzen einer Lösung von 1.5 g Tribrombenzoesäure in 15 ccm Wasser und 1 g Pottasche unter Zusatz von wenig Kupfer. Beim Erkalten schieden sich 0.95 g dibrom-salicylsaures Kalium aus. Die daraus frei gemachte Säure schmilzt bei 228°.

0.1933 g Sbst.: 0.2462 g AgBr.

C₇H₄O₃Br₂. Ber. Br 54.03. Gef. Br 54.20.

Sie ist völlig identisch mit der durch direkte Bromierung von Salicylsäure in Eisessig hergestellten Verbindung, für die Lellmann und Grothmann²⁾ den Schmp. 223° angeben.

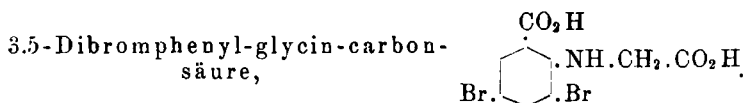
Lassar-Cohn und Schultze³⁾ haben durch Bromieren von salicylsaurem Kalium mit Kaliumhypobromit eine bei 227.5° schmelzende Dibromsalicylsäure erhalten, die sie als 5.6-Derivat ansprechen. Diese Annahme ist unrichtig, denn ihre Säure ist mit der bekannten und der unserigen völlig identisch, also die 3.5-Verbindung. Da die

¹⁾ Am. Soc. 30, 1895 [1908].

²⁾ B. 17, 2728 [1884].

³⁾ B. 38, 3296 [1905].

3.5-Dibromsalicylsäure bei der weiteren Einwirkung von Hypobromit das bekannte 2.4.6-Tribrom-phenol liefert, das auch aus Salicylsäure und überschüssigem Hypobromit nach den Angaben von Lassar-Cohn entsteht, so ist dadurch die Konstitution dieser Säure einwandfrei bewiesen.



Geringe Menge dieser Säure bilden sich aus Glykokoll und Tribrombenzoesäure bei Gegenwart von Kupfer. Sehr gut ließ sie sich nach folgender Methode gewinnen.

19.5 g Phenylglycincarbonensäure wurden in 400 ccm 50-prozentiger Schwefelsäure gelöst und unter Rühren 32 g Brom mittels Preßluft eingeblasen, wobei die Temperatur zweckmäßig auf 30° gehalten wird. Das Brom wurde völlig absorbiert, und die gebildete Dibromphenylglycincarbonensäure schied sich in weißen, voluminösen Flocken zum Teil ab und wurde durch Zusatz von 200 Tln. Wasser völlig ausgefällt, filtriert, gewaschen, in der berechneten Menge Alkali gelöst, die filtrierte Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene Säure durch kurzes Erwärmen in die krystallinische Form übergeführt (32 g).

Die rohe, bei 228° schmelzende Säure wurde mit wenig Eisessig ausgekocht, wobei annähernd reine, gegen 244° schmelzende Dibromphenylglycincarbonensäure¹⁾ zurückblieb. Nach dem Umlösen aus Äthylalkohol erhält man die Säure in schwach gelben, mikroskopischen Nadeln, die bei 248° unter Zersetzung schmelzen.

0.1997 g Sbst.: 0.2247 g CO₂, 0.0412 g H₂O. — 0.1833 g Sbst.: 0.1962 g AgBr.

C₉H₇O₄NBr₂. Ber. C 30.60, H 2.01, Br 45.30.
Gef. » 30.69, » 2.31, » 45.55.

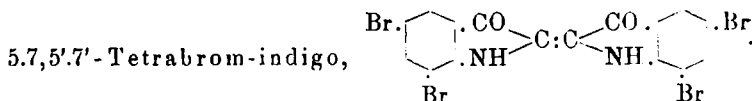
Die Verbindung ist in der Siedehitze schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther und Chloroform und wird von Benzol und Ligroin nicht gelöst.

Der Dimethylester wurde durch dreistündiges Kochen von 6 g Säure mit 15 ccm Methylalkohol und 1 ccm Schwefelsäure erhalten (6.1 g). Er bildet weiße, in Alkohol und Äther leicht lösliche Nadelchen, die bei 88° schmelzen.

0.1833 g Sbst.: 0.2332 g CO₂, 0.0523 g H₂O.

C₁₁H₁₁O₄NBr₂. Ber. C 34.65, H 2.91.
Gef. » 34.89, » 3.21.

¹⁾ Diese Verbindung wurde inzwischen auch im D. R.-P. 220839 beschrieben.

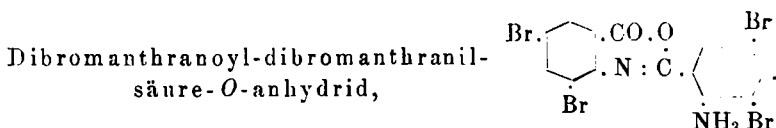


7 g Dibromphenylglycin-carbonsäure wurden mit 7 g geschmolzenem Kaliumacetat und 30 g Essigsäureanhydrid während $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, und das überschüssige Anhydrid im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Der braune harzige Rückstand wurde mit Wasser und wenig verdünnter Natronlauge gewaschen, in 65 ccm Alkohol aufgenommen, eine Lösung von 1.7 g Ätznatron in 25 ccm Wasser hinzugefügt, 10 Minuten unter Rückfluß erwärmt, die Lösung mit Wasser verdünnt, der Indigo mit Luft ausgeblasen und nach dem Filtrieren mit Wasser, Alkali, Salzsäure und Alkohol gewaschen (3.97 g, d. s. 69 % d. Theorie). Durch Umlösen aus Nitrobenzol erhält man ihn in schönen, kupferglänzenden Nadeln.

0.2068 g Sbst.: 0.2680 g AgBr.

$C_{16}H_6O_2N_2Br_4$. Ber. Br 55.33. Gef. Br 55.15.

Zu den von E. Grandmougin¹⁾ angegebenen Eigenschaften ist noch hinzuzufügen, daß fein verteilter Tetrabromindigo sich auf Zusatz von starker Kalilauge grün färbt.



Beim Eintragen von 15 g *p*-Toluolsulfochlorid in eine warme Lösung von 12 g Dibromanthranilsäure in 17 g Pottasche und 50 ccm Wasser schied sich vorstehende Substanz in gelben Flocken aus. Die Ausbeute betrug 5.9 g, d. s. 56 % d. Theorie. Aus der alkalischen Lauge konnte keine Toluolsulf-dibromanthranilsäure isoliert werden.

Löst man dagegen 29.5 g Dibromanthranilsäure in 50 ccm Pyridin, fügt eine Lösung von 25 g Toluolsulfochlorid in 25 ccm Pyridin hinzu, so findet unter starker Erwärmung Gelbfärbung statt, und nach einigen Minuten erstarrt die Mischung zu einer Krystallmasse. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, mit Alkohol verdünnt, filtriert und mit heißem Alkohol gewaschen. Es wurden 21.7 g, d. s. 78.3 % erhalten.

0.1912 g Sbst.: 0.2125 g CO_2 , 0.0227 g H_2O .

$C_{14}H_6O_2N_2Br_4$. Ber. C 30.33, H 1.09.

Gef. » 30.31, » 1.33.

¹⁾ B. 42, 4409 [1909].

Das Dibromanthranoyl-dibromanthranilsäure-*O*-anhydrid ist in siedendem Xylol löslich und krystallisiert daraus in citronengelben, bei 342° (korr.) schmelzenden Nadeln. Diese lösen sich in der Siedehitze in Pyridin, schwer in Benzol, sehr schwer in Essigsäureanhydrid und sind in Alkohol, Äther und Ligroin unlöslich. Beim Übergießen mit Schwefelsäure entfärbt sich die Substanz unter Salzbildung, beim Erwärmen damit entsteht Dibromanthranilsäure. Beim Erwärmen mit starker Lauge löst sich die Substanz allmählich auf.

58. Alfred Einhorn: Zur Kenntnis acylierter Salicylo-salicylsäuren.

(Mitbearbeitet von Gustav Haas, Alexander von Bagh, Carl Ladisch und Leo Rothlauf.)

[Mitteilung aus dem Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 2. Februar 1911)

Schon vor mehr als 6 Jahren beobachtete ich in Gemeinschaft mit Gustav Haas¹⁾, wie in dessen Dissertation publiziert wurde, daß bei der Einwirkung von Phosgen auf eine Lösung von Salicylsäure in wäßrigem Pyridin neben großen Mengen amorpher Substanzen als Nebenprodukt eine krystallisierende Verbindung entsteht, die sich aus Benzol in farblosen, glänzenden Kryställchen abscheidet, bei 144° schmilzt, starke Tribolumineszenz zeigt und als Salicylo-salicylsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{COO} \cdot C_6H_4 \cdot \text{COOH} \end{matrix}$, angesprochen wurde, trotzdem die bei der Analyse erhaltenen Werte für den Kohlenstoff wohl infolge einer geringen Verunreinigung etwas zu hoch ausgefallen waren.

$C_{14}H_{10}O_5$. Ber. C 65.12, H 3.88.

Gef. » 65.78, 65.87, » 4.07, 4.14.

In der Fortführung dieser Untersuchung mußte infolge des Fortgangs des Hrn. Haas von München eine längere Pause eintreten, während welcher die Säure und auch ihre Acylverbindungen von der Firma C. F. Böhringer & Söhne, wie aus der Patentliteratur²⁾ ersichtlich ist, eingehend bearbeitet wurden.

¹⁾ Gustav Haas, Über die Einwirkung von Phosgen auf die Salicylsäure und auf einige ihrer Abkömmlinge. Inaugural-Dissertation, München 1905, bei Val. Höfling.

²⁾ D. R.-P. 211403 vom 24. 5. 1907, C. 1909, II, 319.

D. R.-P. 214044 vom 9. 4. 1908, C. 1909, II, 1285.

D. R.-P. 220941 vom 18. 10. 1908, C. 1910, I, 1565.

D. R.-P. A. 50608 vom 27. 6. 1908.

D. R.-P. A. 54429 vom 1. 6. 1909.