

Über Diäthylanthranilsäure

von

Dr. Hans Meyer.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. März 1904.)

In Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Acidimetrie von Aminosäuren¹ einerseits und über die Darstellung von Betainen² andererseits habe ich schon seit einiger Zeit Versuche über die Alkylierung der Anthranilsäure ausgeführt.

Durch die eben erfolgte Publikation der schönen Arbeit von Willstätter und Kahn³ ist die Weiterführung meiner einschlägigen Experimente gegenstandslos geworden. Es sollen daher im folgenden nur einige Beobachtungen mitgeteilt werden, welche die Angaben Willstätters und Kahns zu ergänzen geeignet sind.

Michael und Wing⁴ haben im Jahre 1885 die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß Jodmethyl und Jodäthyl in verschiedener Weise auf p-Aminobenzoesäure einwirken, indem im ersteren Falle das Betain, im Falle der Verwendung des höher molekularen Jodalkyls dagegen der isomere Diäthylaminobenzoesäureäthylester entsteht. Bei der Ausführung der gleichen Reaktion mit Anthranilsäure und Jodäthyl konnte ich nun durchaus keine Bildung von Ester konstatieren, vielmehr wurde als Endprodukt der Operation — welche in üblicher

¹ Monatshefte für Chemie, 21, 913 (1900); 23, 942 (1902).

² Monatshefte für Chemie, 24, 195 (1903).

³ Berl. Ber., 37, 401 (1904).

⁴ Amer. Z., 195 (1885).

Weise unter variierten Versuchsbedingungen, in der Kälte oder in der Wärme, mit Soda oder Ätzkali immer mit gleichem Erfolge ausgeführt wurde — ein bei 160° unter Zersetzung schmelzendes Jodhydrat erhalten, welches vorerst, in Analogie mit den Resultaten von Grieb,¹ Michael-Wing² und Lauth³ als Salz des Triäthylanthranilsäurebetains angesehen, und dementsprechend in üblicher Weise mittels überschüssigen Silberoxyds in Freiheit gesetzt wurde.

Es wurden so glänzende Krystalle erhalten, welche in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, in Äther und Benzol schwerer löslich sind. Besonders schöne Krystalle werden beim Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid erhalten (siehe weiter unten).

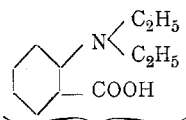
Die Substanz schmilzt nicht ganz scharf bei 120 bis 121°.

Die Äthylimidbestimmung nach J. Herzig und Hans Meyer lieferte wider Erwarten einen viel zu niedrigen Wert der dagegen dem für eine bloß zweifach äthylierte Säure berechneten entsprach:

- I. 0·2038 g lieferten 0·4693 g Jodsilber,
 II. 0·312 g lieferten 0·749 g Jodsilber,
 III. 0·2502 g lieferten 0·5801 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Im Mittel	Berechnet für
C_2H_5	I. 28·4	II. 29·6	III. 29·2	29·1	30·0



Eine Elementaranalyse bestätigte denn auch das Resultat der Gruppenbestimmung:

0·1395 g gaben 0·3501 g CO_2 und 0·0936 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
C	68·5	68·4
H	7·5	7·8

¹ Berl. Ber. 6, 585 (1873).

² Amer. Z. 195 (1885).

³ Bull (3) 9, 969 (1893).

Infolge dieses Befundes wurde die Überprüfung der Lauthschen Angaben in Angriff genommen; inzwischen erschien nun die zitierte Arbeit von Willstätter und Kahn, in der in erschöpfender Weise gezeigt wurde, »daß Lauth überhaupt nicht die trimethylierte Anthranilsäure in Händen gehabt hat; die von ihm angewandte Griebß'sche Methode der Alkylierung führt speziell in der Orthoreihe gar nicht zur quaternären Verbindung. Lauths Betainjodhydrat ist in Wirklichkeit das jodwasserstoffsäure Salz der Dimethylantranilsäure«. Daß sich der französische Forscher einer irrthümlichen Ansicht über die Natur seines Reaktionsproduktes — welches er nicht analysiert hat — hingab, ist übrigens begreiflich, denn auch die diäthylierte Substanz zeigt ein ganz eigentümliches Verhalten.

Vor allen Dingen reagiert sie gegen Kaliumhydroxyd und Phenolphthalein neutral.¹

0.738 g in wässerigalkoholischer Lösung mit $0.2 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ normaler Kalilauge versetzt, färbten den Indikator bleibend rot.

Dementsprechend ist der Körper auch keiner Salzbildung mit Basen fähig.

Weiter ist auffallend, daß dieses Derivat mit Jodjodwasserstoffsäure ein (in schwarzvioletten Kryställchen ausfallendes) Perjodid bildet. Im Gegensatz hiezu bildet die p-Dimethylaminobenzoesäure kein derartiges Additionsprodukt und wird sogar auf Grund dieses Verhaltens von dem zugehörigen Betain durch Fällung des letzteren mittels Jodlösung getrennt.

Ferner ist die Diäthylanthranilsäure gegen kochendes Essigsäureanhydrid indifferent. Nach mehrstündigem Erhitzen mit der fünffachen Menge Anhydrid krystallisierte die unveränderte Säure beim Erkalten wieder aus. Andere schwache Säuren (Jodosobenzoesäure, p-Dimethylaminobenzoesäure) geben bekanntlich² bei gleicher Behandlung gemischte Anhydride der Formel $R.COO-OCCH_3$.

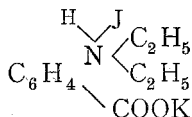
¹ Nach Willstätter und Kahn reagiert die Dimethylantranilsäure gegen Lakmus schwach sauer. Wie ich schon betont habe (Monatshefte für Chemie 21, 923 Anm.) ist aber Lakmus kein brauchbarer Indikator für Aminosäuren. Vgl. Schiff, Ann. 310, 32 (1899).

² V. Meyer und Askensasy, Ber. 26, 1365 (1893).

Daß die Dimethylantranilsäure durch Alkohol und Mineralsäuren nur sehr geringe Mengen Ester liefert, haben Willstätter und Kahn bereits hervorgehoben. Gleiches gilt auch von der homologen Säure.

Von Thionylchlorid dagegen wird der Körper wie ein Betain¹ vollkommen aufgespalten und durch folgenden Alkoholzusatz quantitativ in das Chlorhydrat des Esters verwandelt.

Ohne Analogie ist ferner das Verhalten des Jodhydrates (und des bei 172° unter Zersetzung schmelzenden Chlorhydrates) gegen Kalilauge, denn dabei wird nicht das Salz der halogenfreien Säure, sondern ein Körper der Formel



gebildet und erst überschüssiges Silberoxyd zerlegt das mineralsaure Salz.² Der Ester dagegen wird schon durch verdünnte Sodalösung aus seinem Chlorhydrate in Freiheit gesetzt.

Man wird somit berechtigt sein, die Dialkylantranilsäuren als Pseudobetaine zu bezeichnen.

¹ Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsbest. organischer Verbindungen, Springer, 1903, p. 573; Kirpal, Monatshefte für Chemie, 22, 373 (1901). — In ähnlicher Weise wird Cumalinsäure durch Thionylchlorid in das Chlorid der Formylglutakonsäure übergeführt.

² Die Angabe von Lauth, daß das freie »Betain« Kohlensäure anziehe, ließe sich durch die Verwendung eines ungenügend von Kalilauge befreiten Silberoxyds bei der Darstellung des ersteren erklären.