

Über die Konstitution der Greiff'schen Dibrom-anthranilsäure

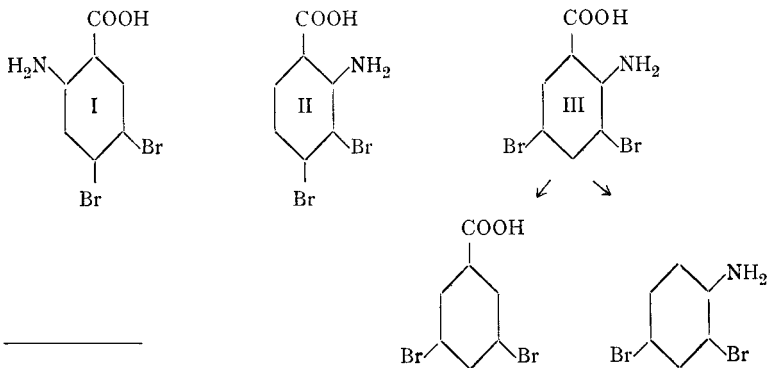
von

P. Friedlaender und V. Laske.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des k. k. Technologischen
Gewerbemuseums zu Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1907.)

Bei der Einwirkung von Brom auf *o*-Nitrotoluol bei höherer Temperatur entsteht nach den Beobachtungen von Wachendorf¹ ein Dibromprodukt, das von Ph. Greiff² als Dibromanthranilsäure erkannt wurde. Die Stellung der Bromatome in dieser Säure schien hervorzugehen aus einem Vergleich mit der von A. Hübner³ durch Nitrieren und Reduktion von *p-m*-Dibrombenzoesäure erhaltenen Dibromanthranilsäure, mit welcher sich anscheinend vollständige Übereinstimmung ergab. Die Wachendorf-Greiff'sche Säure figuriert infolgedessen in der Literatur⁴ als Dibromanthranilsäure von der Konstitution I oder II:



¹ Ann., 185, 281.

² Berl. Ber., 13, 288.

³ Berl. Ber., 10, 1706.

⁴ Beilstein, III. Aufl., II, 1280.

Später wurde von A. Hübner¹ auch die durch Nitrieren und Reduktion von *mm*-Dibrombenzoesäure erhältliche Dibromanthranilsäure III beschrieben. Sie zeigte eine auffallende Übereinstimmung mit der ersten, sowohl im Schmelzpunkt wie in den Löslichkeitsverhältnissen und der Zusammensetzung der Salze, von denen sich nur die Calciumsalze durch eine kleine Differenz im Kristallwassergehalt unterscheiden sollen.

Die Konstitution der aus Nitrotoluol gewonnenen Säure wird dadurch wieder zweifelhaft. Eine Sicherstellung derselben interessierte uns für die Aufklärung des Reaktionsverlaufs: Findet bei der Einwirkung von Brom auf *o*-Nitrotoluol zuerst eine Bromierung des Benzolkerns statt und dann eine Wanderung des Nitrosauerstoffs zur CH₃-Gruppe oder umgekehrt? Im letzteren Fall würde dem Brom in erster Linie eine katalytisch die Atomverschiebung begünstigende Rolle zukommen und man dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit erwarten, daß bei der nachträglichen Bromierung primär gebildeter Anthranilsäure die Bromatome zur COOH-Gruppe in die *m* Stellung, zur NH₂-Gruppe in die *o*- und *p*-Stellung treten würden.

Eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Formeln ließ sich auf experimentellem Wege durch Eliminieren der Amido- wie der Carboxylgruppe sehr leicht herbeiführen. Die nach den Angaben von Greiff dargestellte und über das Kalksalz gereinigte Säure wurde diazotiert und ihre Diazolösung in viel siedenden Alkohol eingetragen. Es resultierte die bekannte *mm*-Dibrombenzoesäure, welche hinlänglich charakterisiert ist, um eine Verwechslung mit isomeren auszuschließen. Ihr aus der neutralen Ammoniumsalzlösung mit Silbernitrat gefälltes Silbersalz gab folgende Zahlen:

0·1496 g (bei 60° getrocknet) = 0·0544 AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_6H_3Br_2CO_2Ag$	Gefunden
Ag	27·9	27·5

Andererseits konnte die Dibromanthranilsäure durch Kohlen-säureabspaltung in Dibromanilin übergeführt werden. Am

¹ Ann., 222, 189.

glattesten erfolgt dieselbe beim Erhitzen ihres Silbersalzes in kleinen Portionen in Reagenzröhren. Das durch Wasserdampfdestillation gereinigte Produkt zeigte den Schmelzpunkt (79.5°) und alle Eigenschaften des bekannten *o-p*-Dibromanilins und seine Acetylverbindung erwies sich mit einem nach Chattaway durch Bromieren von Acetanilid hergestellten Präparat identisch.

Der Dibromanthranilsäure aus Nitrotoluol kommt daher die Konstitution III zu.

Dieselbe Stellung der Bromatome dürfte nun auch der von Dorsch¹ aus Dibromisatin² erhaltenen Dibromanthranilsäure zugeschrieben werden müssen.

¹ Journ. prakt. Chem. (2), 33, 36; vergl. Beilstein (3. Aufl.), II, 1280, 1607.

Vergl. S. Oekonomides, Berl. Ber., 15, 2093.
