

Darstellung von Anthranilsäure aus Orthonitrotoluol.

Von L. Preuss und A. Binz.

(Mittheilung aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Bonn.)

Unter der vorstehenden Überschrift theilte im Jahre 1880 Greiff mit, dass durch Einträufeln von Brom in Orthonitrotoluol sich Dibromanthranilsäure bildet, die durch Behandeln mit Natriumamalgam in Anthranilsäure überführbar ist¹⁾. Hayduck erhielt geringe Mengen von Anthranilsäure durch Verschmelzen von o-Amido-p-toluolsulfosäure mit festem Ätzkali²⁾.

Wie der Eine³⁾ von uns und unabhängig davon Herr Seidel⁴⁾ in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik gefunden hat, entsteht auf einfachste Weise Anthranilsäure durch Anwendung der Hayduck'schen Methode auf das Greiff'sche Ausgangsmaterial, also durch Verschmelzen von Orthonitrotoluol mit Ätzkali oder Ätznatron. Das nähere Studium dieser Reaction unter Anwendung eines von Kahlbaum als rein bezogenen o-Nitrotoluols lieferte folgende Versuchsergebnisse.

Anthranilsäure bildet sich schon in der Kälte bei längerem Stehen von o-Nitrotoluol mit Ätzkali in Äthylalkohol. 5 g o-Nitrotoluol wurden mit 50 ccm alkoholischem Kali (Gehalt 9,5 g KOH titrimetrisch bestimmt) vom 29. April bis zum 28. Dezember in einem verschlossenen Kolben sich selbst überlassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasserdampf destillirt, wobei ein Öl überging, von welchem sich ein Theil in verdünnter Salzsäure löste und sich als Toluidin erwies. Die salzsaure Lösung verbrauchte bei der Titration mit einer 0,95-proc. Natriumnitritlösung 18,8 ccm derselben, entsprechend 0,276 g Toluidin. Der in Salzsäure unlösliche Theil des Öles war unverändertes o-Nitrotoluol. Seine Menge be-

trug 2,2 g. Nach vollkommener Übertreibung des Öles wurde der Destillationsrückstand mit Essigsäure angesäuert und filtrirt. Im Filtrat war Anthranilsäure nachweisbar. 100 ccm der insgesamt 505 ccm betragenden Flüssigkeit verbrauchten nach Zugabe von Schwefelsäure 5,4 ccm Nitritlösung, entsprechend 0,51 g Anthranilsäure in den 505 ccm, vorausgesetzt, dass diese und nichts anderes der auf salpetrige Säure wirkende Körper war. Der Endpunkt der Titration wurde mit Jodkali-Stärke erkannt. Die diazotirte Lösung gab beim Kochen Salicylsäure. Die übrigen 405 ccm wurden mit Äther gut durchgeschüttelt. Beim Abdampfen der ätherischen Schicht hinterblieben gelblich gefärbte Krystallkrusten. In siedendem Wasser gelöst, von einer ölförmig sich ausscheidenden Verunreinigung abfiltrirt, dann zum Theil mit Kupferacetat gefällt, gaben sie das charakteristische grüne Kupfersalz der Anthranilsäure. Der Rest krystallisirte aus und zeigte den Schmelzpunkt 142°.

Reverdin und La Harpe haben eine Methode beschrieben⁵⁾, um technisches o-Nitrotoluol von beigemengtem p-Nitrotoluol zu befreien. Sie kochen eine Mischung von 100 g Nitrotoluol, 25 g Ätznatron, 25 g Wasser und 50 g Äthylalkohol. Auch hierbei bilden sich, wie wir gefunden haben, deutlich nachweisbare Mengen Anthranilsäure.

Ohne Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel verläuft die Einwirkung von Ätzkali auf o-Nitrotoluol in der Wärme äusserst stürmisch. 100 g gepulvertes Ätzkali wurden mit 50 g o-Nitrotoluol angefeuchtet und auf dem Wasserbade erhitzt. Unter Braunfärbung der Masse und Ammoniakentwicklung machte sich eine immer heftiger werdende Reaction bemerkbar, die auch nach Entfernung des Gefässes vom Wasserbad bis zu einer explosionsartigen Verpufung fortschritt. Es hinterblieb eine tiefbraune, theilweise feste Masse, welche, wie oben angegeben, mit Wasserdampf von o-Nitrotoluol und Toluidin befreit und dann angesäuert, eine diazotirbare Lösung lieferte. Der Nitritverbrauch war 5,45 g Anthranilsäure äquivalent.

Die durch Titration bestimmte Ausbeute

¹⁾ Berichte **13**, 288. 1880.

²⁾ Lieb. Ann. **172**, 207. 1874.

³⁾ L. Preuss, Deutsche Patentanmeldung vom 6. April 1899, übertragen auf Dr. Binz und Dr. Lampé, übertragen auf Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

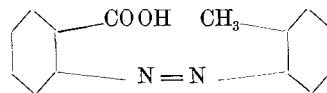
⁴⁾ Seidel und Preuss, Amerik. Patentanm. vom 20. Dec. 1899, übertragen auf Badische Anilin- und Soda-Fabrik.

⁵⁾ Bull. Soc. chim. **50**, 44. 1880.

entspricht bis zu einem gewissen Grade der durch Ausäthern isolirbaren Anthranilsäure; jedenfalls lässt die titrimetrische Methode das Maximum der Ausbeute erkennen. So wurde gefunden, dass bei Anwendung von festem Ätzkali ohne Lösungsmittel die Ausbeute gering ist; sie bleibt gering, auch wenn man Äthylalkohol als Lösungsmittel nimmt. Als Hauptproduct der Reaction tritt dann eine braune, in heissem Wasser schmelzende Masse auf, die sich beim Ansäuern des Destillationsrückstandes ausscheidet. Günstiger verläuft die Reaction mit concentrirtem wässrigen Alkali, obwohl auch hierbei die Bildung jenes Nebenproductes im Vordergrund steht. Zweckmässig verfährt man so, dass man 1 Theil o-Nitrotoluol mit 1 Theil Ätzkali und $\frac{1}{2}$ Theil Wasser 5 Stunden lang am Rückflusskühler in einem mit Glasperlen beschickten Kolben erhitzt. Dabei wird ein Theil des Nitrotoluols zerstört unter Bildung von Säuren, die mit Wasserdampf flüchtig sind, darunter Blausäure. Ihre Menge ist aber gering. Zu ihrer Bestimmung wurde die nach fünfständigem Verkochen von 100 g o-Nitrotoluol mit 100 g Ätzkali und 50 g Wasser erhaltene Reaktionsmischung mit Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Uebergehende neutralisirte 38,4 ccm Normalkalilauge.

Die Umwandlung von o-Nitrotoluol in Anthranilsäure unter dem Einfluss von Ätzkali geht ohne Vermittelung des Luftsauerstoffs vor sich. 25 g o-Nitrotoluol mit 25 g Ätzkali und 12,5 ccm Wasser 5 Stunden lang in einer Wasserstoffatmosphäre gekocht gaben 5,47 g Anthranilsäure, 0,2448 g Ammoniak, 3,16 g Toluidin und nur 1,1 g nicht in Reaction gegangenes o-Nitrotoluol.

Dass die Methylgruppe des Ortho- sowohl wie des Paranitrotoluols durch Behandeln mit wässrigem oder alkoholischem Kali oxydirt werden kann, ist bereits seit längerer Zeit bekannt. Die Oxydation ist entweder eine partielle, d. h. zwei Mol. des Nitrotoluols vereinigen sich unter Verlust von je einem Wasserstoffatom zunächst zu Dinitrodibenzyl, woraus dann weiter Dinitro- und Dinitrosostilben entstehen (dies wiesen für das p-Nitrotoluol Fischer und Hepp nach⁶⁾), oder aber die Oxydation ist eine totale, geht also bis zur Bildung der Carboxylgruppe; auf diesem Wege erhielt Klinger⁷⁾ aus dem o-Nitrotoluol Säuren, die er als Azo- und Azoxysäuren erkannte, beispielsweise von folgender Constitution:



Amidobenzoësäure aber erhielten die genannten Forscher auf diesem Wege nicht, anscheinend deshalb nicht, weil ihre alkalischen Laugen eine zu geringe Concentration hatten. Es bilden sich nämlich nur Spuren Anthranilsäure bei Anwendung von verdünnterem Alkali. 25 g o-Nitrotoluol, mit 25 g Ätzkali und 25 ccm Wasser, also doppelt so viel Wasser als vorher, 5 Stunden gekocht, gaben nur 0,10 g Anthranilsäure. 22,2 g des o-Nitrotoluols wurden wiedergewonnen, es waren also nur 2,7 g in Reaction getreten. Die Ammoniakentwicklung war verhältnissmässig beträchtlich und betrug 0,284 g NH_3 .

Die vorliegende Arbeit war bereits seit längerer Zeit abgeschlossen, konnte aber aus Gründen der Patentnahme nicht veröffentlicht werden. Inzwischen sind die interessanten Mittheilungen von J. Schmidt⁸⁾, Wohl⁹⁾ und Bamberger¹⁰⁾ erschienen, deren Bedeutung für das Verständniss der von uns beschriebenen Reaction auf der Hand liegt, obwohl sie nur analoge Vorgänge und nicht die Bildung von Anthranilsäure betreffen.

Bei einem Theil dieser Untersuchung wurden wir von Herrn Dr. Kufferath auf das beste unterstützt, wofür wir ihm unseren Dank aussprechen.

Die flüssige Kohlensäure des Handels.

Von Dr. J. C. A. Simon Thomas.

(Mittheilung aus dem Marine-Laboratorium zu Amsterdam.)

Die grossen Preisunterschiede, welche bei einer Ausschreibung für flüssige Kohlensäure in Stahlcylindern für die Kältemaschinen auf den Kriegsschiffen vorkamen, veranlassten mich, die Kohlensäure, welche von verschiedenen Lieferanten angeboten wurde und deren Ursprung ein verschiedener war, auf ihre Reinheit zu untersuchen. Ich glaube, dass die Resultate dieser Untersuchung auch einiges allgemeine Interesse beanspruchen können. In der mir zu Gebote stehenden Litteratur habe ich über die Untersuchung flüssiger Kohlensäure nur zwei Mittheilungen finden können, eine kurze von Fleck¹⁾, in

⁸⁾ Berichte **32**, 2918. 1899.

⁹⁾ Ebenda **32**, 3486. 1899.

¹⁰⁾ Ebenda **33**, 271. 1900.

¹⁾ Vierteljahresschr. Nahrungs- und Genussmittel 1889, IV, 78.

⁶⁾ Berichte **26**, 2231. 1893.

⁷⁾ Berichte **16**, 941. 1883. Klinger und Pitschke, Berichte **18**, 2551. 1885.