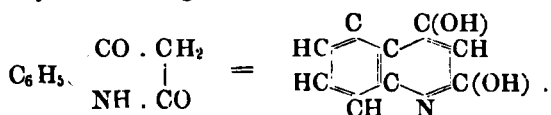


526. H. Erdmann: γ -Oxycarbostyryl aus Anthranilsäure.

(Mittheilung aus dem Unterrichtslaboratorium für angew. Chemie zu Halle.)

(Eingegangen am 7. December.)

Die dem Indigo nahestehende *o*-Amidobenzoylessigsäure ist noch nicht dargestellt worden. Wenn sie überhaupt existenzfähig ist, muss sie jedenfalls ausserordentlich leicht unter Wasserabspaltung weiteren Umwandlungen unterliegen, denn als Baeyer und Bloem ¹⁾ diejenige Methode, welche von der Phenylpropioisäure so leicht zur Benzoylessigsäure führt ²⁾, auf die *o*-Amidophenylpropioisäure anwandten, erhielten sie statt der *o*-Amidobenzoylessigsäure das γ -Oxycarbostyryl, welches als inneres Anhydrid der *o*-Amidobenzoylessigsäure, aber auch als Dioxychinolin aufgefasst werden kann:



Da man aus Benzoësäureester und Essigester mittels metallischen Natriums den Benzoylessigester in so ausgezeichneter Ausbeute erhält ³⁾, so lag es nahe, die gleiche Reaction mit dem *o*-Amidobenzoësäureester zu versuchen.

15 ccm reiner Anthranilsäuremethylester ⁴⁾ wurden in geschmolzenem Zustande mit 15 ccm Essigester vermischt und 2.3 g metallisches Natrium eingetragen. Da bei Zimmertemperatur nur sehr geringe Einwirkung stattfand, erhitze man die Mischung am Rückflusskühler im siedenden Wasserbade unter Zugabe von weiteren 15 ccm Essigester. Nun trat bald eine Reaction ein: das Metall sank unter und löste sich langsam in der siedenden und sich allmählich trübenden Flüssigkeit. Nach 3 Stunden war alles Natrium gelöst, man liess erkalten und gab unter äusserer Kühlung mit Eis 6 ccm Eisessig hinzu, wodurch eine dicke, nunmehr neutrale Masse entstand. Das Reactionproduct wurde mit 15 ccm Wasser und 20 ccm Aether versetzt und die ätherische Schicht von der wässrigen Lösung getrennt. Diese ätherische Lösung enthält offenbar den Aethylester der *o*-Amidobenzoylessigsäure, es ist mir aber nicht gelungen, diesen Körper in reinem Zustande daraus abzuscheiden. Sie trübt sich sofort weisslich, was auf die Ausscheidung eines schwer löslichen Körpers hindeutet, und versucht man von der basischen Natur des erwarteten Amidoketonsäureesters in der Weise Nutzen zu ziehen, dass man ihn

¹⁾ Diese Berichte [1882] 15, 2151.²⁾ Baeyer, diese Berichte [1882] 15, 2705.³⁾ Claisen und Lowman, diese Berichte [1887] 20, 653.⁴⁾ E. und H. Erdmann, diese Berichte [1899] 32, 1216.

durch Schütteln der Aetherlösung mit sehr verdünnter Salzsäure isoliren will, so vermehrt sich die bereits spontan beginnende Ausscheidung plötzlich sehr stark, und das Ganze verwandelt sich in eine Emulsion feiner, weisser Krystalle. Abgesaugt, mit 5 ccm Aether und dann mit Wasser ausgewaschen, stellt das so erhaltene, schwer lösliche Product feine, weisse, äusserst voluminöse Nadeln dar, die sich in heisser, sehr verdünnter Natriumcarbonat-Lösung unter Kohlensäure-Entwicklung lösen. Verdünnte Essigsäure erzeugt in dieser Lösung einen im ersten Augenblick flockigen und amorphen Niederschlag, der sich aber beim Erhitzen im Wasserbade schnell in feine, weisse, das ganze Gefäss erfüllende Nadeln verwandelt.

0.1630 g Sbst.: 0.4073 g CO_2 , 0.0615 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3$. Ber. C 68.31, H 4.38.

Gef. » 68.19, » 4.22.

Nach dieser Analyse liegt also zweifellos γ -Oxycarbostyryl vor. Damit stimmt auch das sonstige Verhalten des Körpers überein, der sich in allen organischen Lösungsmitteln nur sehr schwierig auflöst und beim Erhitzen auf dem Platinblech erst bei sehr hoher Temperatur schmilzt, indem er sich dabei ohne wesentliche Zersetzung unverändert verflüchtigt.

Das Filtrat vom γ -Oxycarbostyryl schied sich nunmehr glatt in zwei Schichten. Die wässrige, salzsaure Lösung enthielt im Wesentlichen unveränderten Anthranilsäuremethylester: sie liess sich diazotiren, gab bei der Combination mit den Naphtolen Farbstoffe von der Nüance der Azofarben aus Anthranilsäure und lieferte beim Umkochen einen Phenolcarbonsäureester vom charakteristischen Geruche des Gaultheriaöls. Die ätherische Lösung hinterliess dagegen beim Verdampfen ein orangegelbes Oel, welches beim Verschmelzen mit Aetzkali unter Luftzutritt eine schön rothe Farbreaction lieferte. Dieses Oel scheidet beim Stehen compacte Krystalle ab, welche sich durch Waschen mit Aether, wenn auch nicht ohne Verlust, von der syrupösen Mutterlauge trennen lassen. Die so erhaltenen Krystalle (2 g) wurden aus Weingeist umkrystallisirt, wobei nur sehr wenig schwer lösliches Product zurückblieb, das leicht als Dioxychinolin (γ -Oxycarbostyryl) erkannt wurde. Aus der weingeistigen Lösung kamen beim langsamen Verdunsten dicke, sehr glänzende, meist dreikantige Prismen, welche gegen 180° schmolzen. Sie besitzen einen brennenden Geschmack und lösen sich in Alkalien erst beim Kochen. Nach den analytischen Ergebnissen liegt ein Diacetylanthranilsäuremethylester vor.

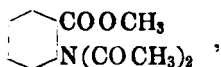
0.2017 g Sbst.: 0.4528 g CO_2 , 0.1008 g H_2O .

0.1759 g Sbst.: 0.3952 g CO_2 , 0.0832 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Ber. C 61.24, H 5.57.

Gef. » 61.27, 61.32, » 5.59, 5.29.

Der Diacetylanthranilsäuremethylester,



spaltet, wie alle verwandten Körper, in wässriger Lösung leicht Essigsäure ab. Als er mit dem zehnfachen Gewicht 25-proc. Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wurde, trat sofort der Geruch nach Essigsäure auf, und in wenigen Minuten entstand eine klare Lösung, die sich beim Erkalten mit schönen, farblosen Krystallen füllte. An ihrem Schmelzpunkt (178°) wurden diese leicht als das Chlorhydrat des Anthranilsäuremethylesters erkannt; mit Sodalösung gaben sie sofort intensiven Orangeblüthengeruch und schieden den freien Anthranilsäuremethylester mit allen charakteristischen Eigenschaften ab.

Ich lasse hier noch eine kleine Tabelle über die Schmelzpunkte von einigen Orthoacetherivaten der Benzoësäure folgen, welche vielleicht dem Einen oder dem Anderen der Fachgenossen willkommen sein dürfte.

Acetantranilsäure	Schmp. 185°
Acetantranilsäuremethylester	» 101°
Diacetantranilsäuremethylester	» 180°
Acetsalicylsäure ¹⁾	» 132°
Acetsalicylsäuremethylester	» 49°
Acetsalicylsäurephenylester	» 98°.

Die Acetsalicylsäure lässt sich übrigens nicht ohne Zersetzung schmelzen; die wieder erstarrte Säure liefert beim Schütteln mit Wasser auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung sofort die Salicylsäurereaction, was bei der reinen Acetsalicylsäure natürlich

¹⁾ Obwohl die Acetsalicylsäure bereits von Gerhard (Ann. d. Chem. [1853] 87, 162), von H. v. Gilm (daselbst [1859] 112, 181) und namentlich von Kraut (daselbst [1869] 150, 9) eingehend untersucht worden ist, fehlt in der ganzen Literatur eine Schmelzpunktsbestimmung für diese Säure; die Angabe von Beilstein (Handbuch, 3. Aufl. II, 1496) beruht auf einem Missverständniss. Kraut hat den Erstarrungspunkt der Acetsalicylsäure bei verschiedenen Darstellungsweisen zu 118–118½° bestimmt und ich kann diese Beobachtung vollkommen bestätigen. Ungefähr gleichzeitig mit der Kraut'schen Veröffentlichung hat Rüdorff (Poggendorff's Annalen 140, 420; 145, 279) Principien für die Bestimmung von Erstarrungspunkten aufgestellt, welche allgemein angenommen zu werden verdienen. Danach fand ich bei verschiedenen Präparaten von Acetsalicylsäure den Erstarrungspunkt bei 118–118½°; bei dieser Temperatur wurde die bis dahin dünnflüssige Schmelze ganz dickflüssig von ausgeschiedenen Krystallen. Das vollkommene Festwerden trat bei 115–116° ein. Ausser eigenen Präparaten untersuchte ich auch mit dem gleichen Ergebniss eine sehr schöne Probe Acetsalicylsäure, welche schon vor längerer Zeit von der Firma Merck in Darmstadt zu pharmaceutischen Zwecken hergestellt worden war.

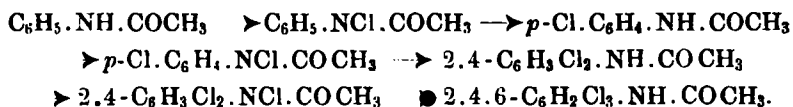
nicht der Fall ist, da die Violetfärbung durch die Anwesenheit eines freien Phenolhydroxyls bedingt ist. Auch die Bestimmung des Erstarrungspunktes muss, wenn man nicht viel zu niedrige Werthe erhalten will, unter genauer Berücksichtigung der von Kraut angegebenen Cautelen ausgeführt werden, bietet aber dann ein zuverlässiges Mittel zur Reinheits- und Identitäts-Prüfung.

Erst nach der Abfassung dieser Mittheilung kam mir die Publication von R. Camps ¹⁾ über »Synthese von α - und γ -Oxychinolinen« in die Hand. Camps geht bei seinen Chinolinsynthesen vom *o*-Amidoacetophenon aus, welches gegenwärtig doch noch viel schwerer zugänglich ist, als die Anthranilsäure.

527. F. D. Chattaway und K. J. P. Orton: Substituirte Stickstoffbromide und ihre Beziehung zur Bromsubstitution in Aniliden und Anilinen.

(Eingegangen am 4. December.)

Von den Verfassern ist kürzlich (Transact. of the Chem. Soc., 1899, 1046) gezeigt worden, dass die Substitution des Formanilids, Acetanilids und Benzanilids durch Chlor nicht direct erfolgt, sondern dass hierbei zunächst Stickstoffchloride entstehen, welche dann eine Isomerisation erleiden. So geht z. B. das 2.4.6-Trichloracetanilid, das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Acetanilid, aus der folgenden Reihe von Umwandlungen hervor:



Mit Rücksicht auf die Thatsache, dass Brom Aniline und Anilide sogar leichter substituiert als Chlor, erschien es wahrscheinlich, dass Derivate der noch unbekannten Stickstoffbromide existenzfähig sein und eine ähnliche Rolle bei der Bromirung spielen würden, wie die Stickstoffchloride bei der Chlorsubstitution. Diese Voraussetzung hat sich völlig bestätigt; es liessen sich Stickstoffbromide isoliren, welche genau dieselben Umwandlungen in Isomere erlitten, wie die Stickstoffchloride.

In der vorliegenden Mittheilung wird über eine Reihe von Stickstoffbromiden berichtet, welche die Formyl-, Acetyl- und Benzoyl-Gruppe gleichzeitig mit einem Phenyl- oder Bromphenyl-Rest ent-

¹⁾ Diese Berichte [1899] 32, 3228.