

## II. Ueber die Halogenderivate der Isatosäure;

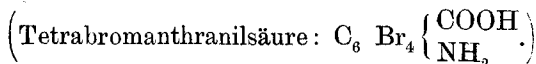
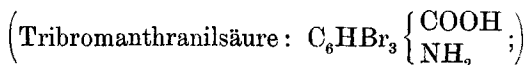
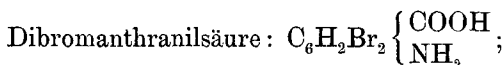
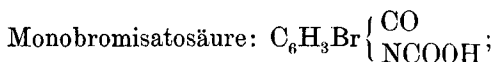
von

**Robert Dorsch.**

Im Anschluss an Hermann<sup>\*</sup> Kolbe's letzte, unvollendete Experimentaluntersuchung über Isatosäure,<sup>1)</sup> die bekanntlich den Zweck hatte, die chemische Constitution des Isatins aufzuklären, wurden auf Veranlassung des Herrn Professor E. von Meyer mehrere Versuchsreihen ausgeführt. Auf seine Anregung ist auch die nachfolgend mitgetheilte Arbeit in Angriff genommen worden.

Da sich in diese Säure an Stelle eines Wasserstoffatoms mit Leichtigkeit das Radical Nitryl einführen liess,<sup>2)</sup> so war zu erwarten, dass sich durch Einwirkung der Halogene Brom und Chlor, analog dem Verhalten des Isatins zu diesen, Halogenderivate der Isatosäure bilden würden. Ferner war auf Grund der Oxydation des Isatins zu Isatosäure auch die Möglichkeit gegeben, die Halogenderivate des Isatins zu denen der Isatosäure zu oxydiren. In Folgendem sollen die zu dem Zwecke angestellten Versuche beschrieben werden.

### I. Einwirkung von Brom auf Isatosäure.



<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 30, 84—87, 124 u. 467—483.

<sup>2)</sup> Das. [2] 30, 477.

Brom wirkt, wenn auch etwas schwerer, als auf Isatin, verhältnissmässig noch sehr leicht auf Isatosäure ein und bildet unter den weiter unten genannten Bedingungen als erstes und vorwiegendes Produkt die Monobromisatosäure.

a. Fein gepulverte, in Eisessig suspendirte Isatosäure wird mit ungefähr der doppelten Gewichtsmenge Brom versetzt und eine Stunde lang auf dem Wasserbade zwischen 80° und 100° erhitzt. Schon nach kurzer Zeit bemerkt man, dass an Stelle der gelb gefärbten Isatosäure ein in schönen, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender Körper getreten ist, die Monobromisatosäure:  $C_6H_3Br \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$

Zur vollständigen Umsetzung der Isatosäure in die Bromisatosäure erhält man das Ganze noch einige Zeit bei derselben Temperatur, jedoch muss man Sorge tragen, dass sich keine Kohlensäureblasen entwickeln, weil sonst das Produkt partielle Zersetzung erfährt und in ein anderes, weiter unten beschriebenes Bromderivat der Anthranilsäure umgewandelt wird. Nach dem Erkalten werden diese Blättchen abgesaugt, auf dem Filter mit kaltem Eisessig ausgewaschen und im Luftbade bei 80° getrocknet. Wird der noch übrige Theil der Säure aus der Mutterlauge mittelst Wasser ausgefällt, so wird die Ausbeute daran nahezu gleich der berechneten.

Die aus einem Gemisch von gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aceton umkrystallisirte Verbindung schmilzt unter Zersetzung zwischen 270° und 275°. Sie ist ziemlich löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, nicht löslich in Wasser, Chloroform, Aether und Benzol.

Die Analyse gab nachstehende Werthe:

I. 0,5990 Grm. der zunächst im Luftbad bei 60° und dann über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure gaben durch Verbrennen<sup>1)</sup> 0,8686 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,2369 Grm. C) und 0,1017 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,0113 Grm. H).

<sup>1)</sup> Diese, sowie alle folgenden Verbrennungen halogenhaltiger Körper wurden mittelst Kupferoxyd und vorgelegter Silber- nebst Kupferspirale ausgeführt.

### 34 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

II. 0,5110 Grm. derselben lieferten bei 20° und 762 Mm. Druck 26,4 Ccm. N (entspr. 0,03028608 Grm. N).

III. 0,2854 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit AgNO<sub>3</sub> 0,2194 Grm. AgBr (entspr. 0,09336 Grm. Br).

Diesen Zahlen zufolge hat der Körper die Zusammensetzung:  $C_6H_3Br \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$ , welche der Monobromisatosäure zukommt.

Berechnet für $C_6H_3Br \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$C_3 = 96 = 39,67\% C$	39,55	—	—
$H_4 = 4 = 1,65\% H$	1,89	—	—
$N = 14 = 5,79\% N$	—	5,93	—
$Br = 80 = 33,06\% Br$	—	—	32,71
$O_3 = 48 = 19,83\% O$	—	—	—
242 100,00			

b. Digerirt man in Wasser suspendirte Isatosäure mit überschüssigem Brom längere Zeit auf dem Wasserbade bei 50° bis 60°, so bemerkt man, dass sich eine Menge gelbbrauner Flocken bilden. Ist alle Isatosäure in diese Flocken umgewandelt, so saugt man dieselben ab und wäscht sie auf dem Filter mit Wasser aus. Aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Aceton umkrystallisirt, bildet diese Verbindung dieselben perlmutterglänzenden Blättchen wie die Bromisatosäure. Dies, ihre Löslichkeit und ihr Bromgehalt (s. u.), ferner die Thatsache, dass der Körper zwischen 270° und 275° unter Zersetzung schmilzt, lassen keinen Zweifel übrig, dass das Produkt Monobromisatosäure ist. Nur erhält man die Verbindung auf diese Weise trotz mehrfachen Umkrystallisirens nicht ganz weiss, sie ist immer etwas gelb gefärbt von anhaftendem Farbstoff, der wahrscheinlich in der Eisessiglösung bei Gegenwart des Broms zerstört oder aufgelöst wird.

#### Analyse:

0,2544 Grm. der bei 60° und über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Substanz lieferten durch Glühen mit CaO und Fällen mit AgNO<sub>3</sub> 0,1988 Grm. AgBr (entspr. 0,0847 Grm. Br) = 33,23% Br.

Berechnet für  $C_6H_3Br \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$  33,06% Br.

Verhalten der Monobromisatosäure gegen Salzsäure und Ammoniak.

Das chemische Verhalten der Bromisatosäure entspricht im Allgemeinen dem der Nitroisatosäure: erstere ist gegen Wasser, Säuren etc. beständiger, als die Isatosäure.

Mit conc. wässriger Salzsäure einige Zeit gekocht, geht sie unter Abspaltung von Kohlensäure und Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser in eine Bromanthranilsäure über. Die sich beim Erkalten ausscheidenden farblosen, langen Nadeln werden abgesaugt und mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, um die mechanisch beigemengte Salzsäure zu entfernen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Säure, die keine Salzsäure in chemischer Verbindung enthält, rein; sie schmilzt bei 208°, ist sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, wird von kochendem Wasser schwer, von kaltem kaum aufgenommen. Wir haben es hiernach mit der sogenannten ( $\beta$ -)m-Brom-o-Amidobenzoësäure (oder  $\beta$ -Brom-O-Amidobenzoësäure<sup>1)</sup> zu thun. Es ist dieselbe Verbindung, welche Hübner, Ohly und Philipp<sup>2)</sup> durch Reduktion der Bromnitrobenzoësäure mit Zink und Schwefelsäure und später Mecker, Hübner und Petermann<sup>3)</sup> durch Reduktion der  $\beta$ -Bromnitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure erhalten haben.

Analyse:

0,3754 Grm. der über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Säure lieferten bei 17° und 753 Mm. Druck 20,8 Ccm. N (entsp. 0,02391376 Grm. N) = 6,37% N.

Berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br  $\left\{ \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$  6,48% N.

Löst man Bromisatosäure in heissem wässrigen Ammoniak und dampft ungefähr bis zur Hälfte ein, so scheidet sich beim Erkalten ein in weissen, breiten Nadeln krystalli-

<sup>1)</sup> Vergl. Kolbe - v. Meyer, Lehrb. d. organ. Chem. 2, 674.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 143, 242.

<sup>3)</sup> Das. 149, 133.

36 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

sirender Körper aus, das Amid der obigen Bromanthranilsäure:  $C_6H_3Br \begin{cases} CONH_2 \\ NH_2 \end{cases}$ .

Durch Lösen in Alkohol und Fällern mit Aether ist es sehr leicht rein zu erhalten. Es schmilzt bei  $177^\circ$ , ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Wasser und Benzol, unlöslich in Aether.

Analyse:

I. 0,2867 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Substanz lieferten durch Verbrennen 0,4099 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,1118 Grm. C) und 0,0867 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,00963 Grm. H).

II. 0,3532 Grm. derselben lieferten bei  $16^\circ$  und 760 Mm. Druck 39,4 Ccm. N (entspr. 0,0459404 Grm. N).

III. 0,2176 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällern mit  $AgNO_3$  0,1910 Grm. AgBr (entspr. 0,0813 Grm. Br).

Berechnet für $C_6H_3Br \begin{cases} CONH_2 \\ NH_2 \end{cases}$	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$C_7 = 84 = 39,07\%$ C	39,00	—	—
$H_7 = 7 = 3,26\%$ H	3,36	—	—
$N_2 = 28 = 13,02\%$ N	—	13,007	—
Br = 80 = 37,21% Br	—	—	37,36
$O = 16 = 7,44\%$ O	—	—	—
215 100,00			

c. In Eisessig suspendirte Isatosäure wurde mit ungefähr der 4fachen Gewichtsmenge Brom versetzt und im Wasserbade auf  $100^\circ$  erhitzt. Dieser Versuch wurde in der Voraussetzung unternommen, dass sich hierbei eine Dibromisatosäure von der Zusammensetzung:  $C_6H_2Br_2 \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$  bilden würde. Indessen war eine Verbindung von solcher Zusammensetzung auf diese Weise nicht zu erlangen, da, wie schon oben erwähnt, Kohlensäureentwicklung eintrat. Nach ungefähr 10stündigem Erhitzen hörte die Kohlensäureentwicklung auf, und beim Erkalten schied sich ein krystallinischer Körper aus, der nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Er krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in zu Warzen vereinigten Nadeln, die bei  $226^\circ$  bis  $228^\circ$  schmelzen und bei höherer Temperatur unter partieller

## Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure. 37

Zersetzung in langen glänzenden Nadeln sublimiren. Löst man ihn in heisser Natronlauge, in der er sehr leicht löslich ist, so scheidet sich in der Kälte sein Natronsalz in kleinen Nadeln aus, versetzt man dagegen die heisse Lösung mit einer Mineralsäure, so scheidet sich sofort die reine ursprüngliche Säure wieder ab. Diese Säure ist ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, sehr schwer in Chloroform, Benzol, Aether und Wasser. Aus allen diesen Eigenschaften und namentlich aus der folgenden Analyse der Säure ergibt sich, dass wir es mit der sogenannten p-m-Dibrom-o-Amido-benzoësäure:  $C_6H_2Br_2 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$  zu thun haben, derselben, welche Smith<sup>1)</sup> durch Behandeln von p-m-Dibromnitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure und Wachendorff<sup>2)</sup> sowie Greiff<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Brom auf Orthonitrotoluol erhalten haben.

Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung dienten folgende Analysen:

I. 0,2632 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Substanz ergaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,3363 Grm. AgBr (entspr. 0,1431 Grm. Br) = 54,37 % Br.

II. 0,3567 Grm. derselben gaben bei 23 ° und 748 Mm. Druck 15,0 Cem. N (entspr. 0,016632 Grm. N) = 4,66 % N.

Berechnet für:  $C_6H_2Br_2 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$  54,24 % Br und 4,75 % N.

Dampft man die essigsäure Mutterlauge der Dibrom-anthranilsäure in einer Schale auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein und löst den Rückstand in Alkohol, so fällt auf Zusatz von Wasser ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirender Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt: 119° besitzt und sehr leicht unzersetzt sublimirt. Er ist sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Aceton, leicht löslich in Aether und Chloroform, weniger leicht in Benzol, sehr schwer in heissem Wasser, in kaltem fast gar nicht.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 10, 1706.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 185, 281.

<sup>3)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 13, 288.

### 38 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

Die Analyse ergab nachstehende Werthe, die am besten mit der Zusammensetzung einer Tribromanthranilsäure übereinstimmen.

I. 0,5390 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Substanz gaben durch Verbrennen 0,4430 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,12082 Grm. C) und 0,0755 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,0084 Grm. H).

II. 0,4881 Grm. derselben lieferten bei  $24^\circ$  und 759 Mm. Druck 18,0 Ccm. N. (entspr. 0,0201582 Grm. N).

III. 0,5120 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,7584 Grm. AgBr (entspr. 0,3227 Grm. Br).

Berechnet für	Gefunden.		
$C_8HBr_3 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$	I.	II.	III.
$C_7 = 84 = 22,46 \%$ C	22,42	—	—
$H_4 = 4 = 1,07 \%$ H	1,56	—	—
$N = 14 = 3,74 \%$ N	—	4,13	—
$Br_3 = 240 = 64,17 \%$ Br	—	—	63,03
$O_2 = 32 = 8,56 \%$ O	—	—	—
374 100,00			

Da diese Säure der Analyse gemäss nicht rein, vielmehr noch mit Dibromanthranilsäure verunreinigt zu sein schien, so wurde eine neue Menge der Mutterlauge der Dibromanthranilsäure mit überschüssigem Brom versetzt und vor dem Eindampfen noch 2 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Der Rückstand wurde dann wegen seiner allzu grossen Löslichkeit in absolutem Alkohol mehrmals aus 50%igem umkrystallisirt. Die sich ausscheidenden weissen Nadeln hatten nun den Schmelzpunkt:  $115^\circ$ , sublimirten aber schon bei  $100^\circ$  in feinen, zolllangen, glänzenden Nadeln von demselben Schmelzpunkt. Die Säure schien also rein zu sein; indess, wie sich aus der folgenden Analyse ergab, stimmten Brom- und Stickstoffgehalt derselben nicht mit der Zusammensetzung der Tri-, sondern mit der der Tetrabromanthranilsäure überein.

#### Analyse:

I. 0,4700 Grm. derselben lieferten durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,7837 Grm. AgBr (entspr. 0,3335 Grm. Br) = 70,95 % Br.

II. 0,5363 Grm. derselben gaben bei  $25^\circ$  und 761 Mm. Druck 15,7 Ccm. N (entspr. 0,0175369 Grm. N) = 3,27 % N.

Berechnet für  $C_6Br_4 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$  70,64 % Br und 3,09 % N.

d. Um eine Dibromisatosäure durch direkte Einwirkung von Brom auf Isatosäure zu erhalten, wurden 3 Grm. in wenig Eisessig suspendirte Isatosäure mit 6 Grm. Brom in ein Rohr eingeschlossen und 4 Stunden lang auf  $100^\circ$  im Wasserbade erhitzt. Aber auch auf diese Weise konnte die gewünschte Säure nicht erhalten werden; denn beim Oeffnen des Rohres entwich neben Bromwasserstoff sehr viel Kohlensäure, und an Stelle der Isatosäure und des Broms war ein in Nadelaggregaten krystallisirender Körper getreten, der sich durch Schmelzpunkt ( $226^\circ$ — $228^\circ$ ), Krystallform und Löslichkeit als die oben beschriebene Dibromanthranilsäure erwies.

Um zu sehen, wie weit Brom im Stande ist, in Eisessig suspendirte Isatosäure zu verändern, ob sich eine Tri- oder Tetrabromanthranilsäure bilden, oder ob die Isatosäure vollständig zersetzt werde, wurden 3 Grm. Isatosäure mit 20 Grm. Brom und ungefähr 6 Ccm. Eisessig in ein Rohr eingeschlossen. Nach 4stündigem Erhitzen im Wasserbade auf  $100^\circ$  war alles Brom verschwunden, aber wider alles Erwarten war keine der oben genannten Reaktionen eingetreten, es hatte sich weder eine Tri- noch eine Tetrabromanthranilsäure gebildet, noch war die Isatosäure vollständig zerstört worden, sondern an deren Stelle erschien derselbe in Nadelaggregaten krystallisirende Körper wie oben. Das überschüssige Brom konnte demnach nur mit dem Eisessig in Reaktion getreten sein. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt, sie besaßen den Schmelzpunkt:  $226^\circ$ — $228^\circ$ , waren also p-m-Dibrom-o-Amido-

benzoësäure:  $C_6H_2Br_2 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$ .

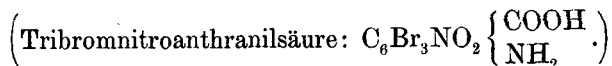
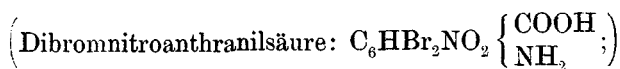
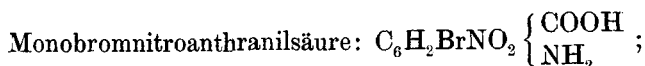
#### Analyse:

0,3345 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure gaben beim Verbrennen 0,3498 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,0954 Grm. C) = 28,52 % C und 0,0569 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,00632 Grm. H) = 1,89 % H.

Berechnet für  $C_6H_2Br_2 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$  28,48 % C und 1,69 % H.



## II. Einwirkung von Brom auf Nitroisatosäure.



Behandelt man in Eisessig suspendirte Nitroisatosäure mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbade bei 100°, so beginnt nach einiger Zeit Kohlensäureentwicklung, ein Beweis, dass sich auch hierbei keine Bromnitroisatosäure, sondern vielmehr eine Bromnitroanthranilsäure bildet. Nach mehrstündigem Erhitzen hat die Kohlensäureentwicklung aufgehört, sämtliche Nitroisatosäure ist verschwunden und als Bromnitroanthranilsäure in Lösung gegangen, die sich beim Erkalten in langen, gelben Nadeln abscheidet. Die aus Aceton umkrystallisirte Verbindung besitzt den Schmelzpunkt 272°, beginnt aber schon unter dieser Temperatur sich zu schwärzen und theilweise zu zersetzen. Sie ist löslich in heissem Wasser, fällt beim Erkalten wieder aus, löst sich leicht in Aceton, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether, nicht in Chloroform und Benzol.

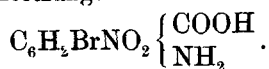
Die Analyse lieferte nachstehende Werthe:

I. 0,3993 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Substanz gaben durch Verbrennen 0,4689 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,1279 Grm. C) und 0,0745 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,00828 Grm. H).

II. 0,2789 Grm. derselben lieferten bei 19° und 744 Mm. Druck 26,4 Cem. N (entspr. 0,02969736 Grm. N).

III. 0,3043 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,2212 Grm. AgBr (entspr. 0,09412 Grm. Br).

Demgemäss ist die Säure Monobromnitroanthranilsäure von der Zusammensetzung:



Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure. 41

Berechnet für	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$C_6H_2BrNO_2 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$			
$C_7 = 84 = 32,18\%$ C	32,03	—	—
$H_5 = 5 = 1,92\%$ H	2,07	—	—
$N_2 = 28 = 10,73\%$ N	—	10,65	—
$Br = 80 = 30,65\%$ Br	—	—	30,93
$O_4 = 64 = 24,52\%$ O	—	—	—
261 100,00			

Da beim Eindampfen der Mutterlauge der Dibromanthranilsäure zur Trockne das darin befindliche Brom noch weiter einwirkte und den Analysen zufolge Tri- resp. Tetra-bromanthranilsäure bildete, so war zu erwarten, dass dies auch hier der Fall sein und sich eine Di- resp. Tribromnitroanthranilsäure bilden würde. Die essigsäure Mutterlauge der Monobromnitroanthranilsäure wurde noch mit etwas Brom versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Der entstandene gelblich gefärbte Rückstand wurde in Aceton gelöst, woraus sich nach längerem Stehen schöne, zu langen, breiten Nadeln aneinander gereihte, goldgelbe Blättchen abgeschieden hatten. Nachdem diese abgesaugt waren, wurde aus der Mutterlauge auf Zusatz von Wasser noch eine andere Verbindung in Form von kleinen, gelblich weissen Nadeln abgeschieden.

a. Die Blättchen.

Die auf obige Weise erhaltenen Blättchen lösen sich leicht in Aceton, Eisessig und Alkohol, weniger leicht in Benzol, Chloroform und Aether, fast gar nicht in Wasser. Bei etwa 203° schmelzen sie, ohne sich dabei zu zersetzen, zu einem gelben, ziemlich beständigen Oel. Zur Analyse wurden diese Blättchen nochmals aus Aceton umkrystallisiert und im Luftbade bei 60° getrocknet.

Analyse:

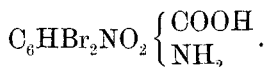
I. 0,3373 Grm. dieser Substanz lieferten bei 26° und 760 Mm. Druck 25,8 Ccm. N (entspr. 0,2862768 Grm. N) = 8,49% N.

II. 0,3756 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit AgNO<sub>3</sub> 0,4136 Grm. AgBr (entspr. 0,1760 Grm. Br) = 46,86% Br.

## 42 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

Berechnet für  $C_6HBr_2NO_2 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$  8,24 % N und 47,06 % Br.

Diesen Zahlen zufolge sind diese Blättchen höchst wahrscheinlich eine Dibromnitroanthranilsäure von der Zusammensetzung:



### b. Die Nadeln.

Die aus der Mutterlauge der Dibromnitroanthranilsäure durch Fällen mit Wasser erhaltenen gelblich weissen Nadeln sind sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol. Aus letzterem scheiden sie sich, da sie in der Wärme in bedeutend grösseren Mengen darin gelöst werden als in der Kälte, beim Erkalten in langen, weissen Nadeln ab.

Zur Analyse wurden diese Nadeln mehrmals aus Benzol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Sie schmolzen ohne Zersetzung bei 196°, fingen aber schon unter dieser Temperatur an zu sublimiren und sich am oberen Theil des Capillarröhrchens in allerdings etwas gelblich gefärbten Nadeln wieder abzusetzen.

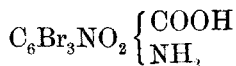
#### Analyse:

I. 0,2212 Grm. dieser Substanz gaben bei 20° und 759 Mm. Druck 13,2 Ccm. N (entspr. 0,01508232 Grm. N) = 6,82 % N.

II. 0,2173 Grm. derselben lieferten durch Glühen mit CaO und Fällen mit AgNO<sub>3</sub> 0,2914 Grm. AgBr (entspr. 0,1240 Grm. Br) = 57,07 % Br.

Berechnet für  $C_6Br_3NO_2 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$  6,68 % N und 57,28 % Br.

Diese Zahlen stimmen mit der Zusammensetzung der Tribromnitroanthranilsäure:



überein.

Von den beiden letzt genannten Verbindungen, zum Zwecke der endgültigen Feststellung ihrer Zusammensetzung,

vollständige Analysen auszuführen, sowie einige Salze darzustellen, war in Folge der unzureichenden Menge des Materials nicht möglich. Dasselbe gilt bezüglich jener beiden Verbindungen, welche durch Eindampfen der essigsäuren Mutterlauge der Dibromanthranilsäure entstanden waren.

Dass aber Brom in der Mutterlauge der Dibromanthranilsäure und Monobromanthranilsäure noch weiter auf die letzteren einwirkt und die beiden noch vertretbaren Wasserstoffatome zu ersetzen vermag, kann wohl nur mit der Annahme erklärt werden, dass Eisessig mit dem in ihm gelösten Brom und Bromwasserstoff ein Additionsprodukt bildet, und dass dann das letztere, wenn es gezwungen ist zu verdampfen, eine bromübertragende Wirkung ausübt. Wir haben bereits oben gesehen, dass Brom trotz vermehrten Druckes nicht im Stande ist, in Eisessig suspendirte Isatosäure weiter umzuwandeln, als bis zur Dibromanthranilsäure, wir haben aber auch gesehen, mit welcher Leichtigkeit und in welcher Menge Brom von Eisessig aufgenommen wird. Es ist daher sehr leicht möglich, dass Eisessig auch bei gewöhnlichem Druck, jedoch bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade mit Brom und Bromwasserstoff zusammen letztere zu assimiliren und mit ihnen das von Hell und Mühlhäuser<sup>1)</sup> beschriebene Additionsprodukt zu bilden vermag. Aehnlich wie dieses im Stande ist, Eisessig mit Leichtigkeit in gebromte Essigsäure überzuführen, so wird es wohl auch, hier allerdings erst beim Verdampfen, die Bildung oben genannter Substitutionsprodukte der Anthranilsäure veranlassen. Es übt also eine ähnliche Wirkung auf den in ihm gelösten resp. suspendirten Körper aus, wie das Dreifach-Chlorjod, dessen chlorübertragende Wirkung genugsam bekannt ist.

---

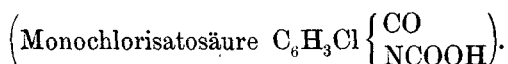
Aus allen diesen Versuchen über die Einwirkung von Brom auf Isatosäure und Nitroisatosäure geht hervor, dass das eine Wasserstoffatom der Isatosäure (und zwar das in Metastellung zum Carbonyl befindliche) sehr leicht durch

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 11, 241 u. 12, 735.

44 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

Brom zu ersetzen ist. Ist indessen dieses eine Wasserstoffatom schon durch Brom oder auch ein anderes Radikal, z. B. Nitryl, vertreten, so ist es, obgleich die Monobromisatosäure beständiger ist, als die Isatosäure, doch nicht möglich, noch ein Bromatom einzuführen, da jedenfalls die Bedingungen, unter denen Brom eintritt, zugleich die Bedingungen aufheben, die zum Fortbestehen der Säure nöthig sind.

### III. Einwirkung von Chlor auf Isatosäure.



Wie Chlor erst unter Zuhilfenahme von Wärme und Sonnenlicht auf Isatin reagirt, — im Gegensatz zu Brom, das schon bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln mit Isatin ein Bromisatin erzeugt, — so wirkt auch Chlor bedeutend schwieriger als Brom auf Isatosäure ein und verwandelt dieselbe nur partiell in Chlorisatosäure.

Isatosäure wurde in Chloroform suspendirt, das Ganze an Rückflusskühler bis zum Siedepunkt des Chloroforms erhitzt, und dann bei Sonnenlicht trocknes Chlor eingeleitet. Nach eintägigem Erhitzen und Einleiten wurde das Chloroform auf dem Wasserbade verjagt, und der Rückstand aus Aceton umkrystallisirt. Die ausgeschiedenen Krystalle bestanden theils aus gelben Prismen (Isatosäure), theils aus rechteckigen Blättchen (Chlorisatosäure s. w. u.), welche unter Zersetzung zwischen 245° und 248° schmolzen. Man hatte es also mit einem Gemisch dieser beiden Säuren zu thun.

---

### Oxydation der Halogenderivate des Isatins zu denen der Isatosäure.

Da es nicht möglich war, die zweifach substituirtten Halogenderivate der Isatosäure durch direkte Einwirkung

der Halogene auf diese Säure herzustellen, so wurde versucht, dieselben durch Oxydation der Halogenderivate des Isatins zu erlangen. Diese Oxydationen wurden in der Hauptsache nach Kolbe's vortrefflicher Methode<sup>1)</sup> ausgeführt, nur brauchte man infolge der grösseren Beständigkeit der gebromten und gechlorten Isatosäuren nicht mit so grosser Vorsicht zu Werke zu gehen, wie bei der Oxydation des Isatins zu Isatosäure. Folgendes Verfahren wurde bei den gebromten und gechlorten Isatinen angewandt:

Fein gepulvertes Brom-, Dibrom-, Chlor- oder Dichlorisatin (je 10 Grm.) wurde in einer Kochflasche mit einer entsprechend der Vorschrift Kolbe's berechneten Menge Eisessig (90, 60, 120 oder 60 Grm.) übergossen und in einer Kältemischung abgekühlt, bis der Eisessig anfang, an den Wänden der Kochflasche zu erstarren. Sodann wurde der Kolben herausgenommen, die ganze berechnete Menge Chromsäure (15, 10, 20 oder 15 Grm.) hineingeschüttet, und nach mehrmaligem Umschwenken das Gefäss wieder in die Kältemischung gebracht. Dieses Umschwenken wurde noch einige Male wiederholt, bis der ganze Inhalt erstarrt war. Nach 12stündigem Stehenlassen in der sich allmählich bis zur Zimmertemperatur erwärmenden Kältemischung stellte man das Gefäss mit dicklichem Inhalt zunächst eine Zeit lang in Wasser von 40°–50° und schliesslich noch einige Stunden in solches von 60°–70°. Durch Eingiessen des erkalteten Produktes in stark verdünnte kalte Schwefelsäure schied sich stets ein sandiges, gelbes Krystallpulver ab, welches nach dem Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser aus einem Gemisch von gleichen Theilen absolutem Alkohol und Aceton umkrystallisirt wurde. Die auf diese Weise erhaltenen Halogenderivate der Isatosäure waren völlig rein und konnten nach dem Trocknen im Luftbad bei 60°–80° und dann über Schwefelsäure direkt zur Analyse verwandt werden.

---

<sup>1)</sup> Dies Journ. [2] 30, 469.

**A. Oxydation von Monobromisatin zu Monobromisatosäure.**

Aus Isatin und Bromwasser dargestelltes Bromisatin wurde in der oben angegebenen Weise oxydirt, und das entstandene sandige, gelbe Krystallpulver aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Es schieden sich dieselben perlmutterglänzenden Blättchen aus wie bei der Einwirkung von Brom auf Isatosäure. Sie schmolzen unter Zersetzung zwischen 270° und 275°.

**Analyse:**

0,3535 Grm. der Säure lieferten bei 16° und 749 Mm. Druck 17,6 Ccm. N (entspr. 0,0202188 Grm. N) = 5,70 % N.

Berechnet für  $C_6H_3Br \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$  5,78 % N.

Zur Controle wurde die auf diese Weise erhaltene Monobromisatosäure durch Behandeln mit Salzsäure noch in die ( $\beta$ -)m-Brom-o-Amidobenzoësäure von 208° Schmelztemperatur übergeführt. Diese Säure ist also vollkommen identisch mit der oben beschriebenen, — nur ist die durch Oxydation von Bromisatin erhaltene Bromisatosäure etwas gelb gefärbt von anhaftendem Farbstoff, was aber auf die Zusammensetzung nicht von Einfluss ist.

**B. Oxydation von Dibromisatin zu Dibromisatosäure.**

In Eisessig gelöstes Bromisatin wurde nach der Methode von Baeyer und Oekonomides<sup>1)</sup> durch 20stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade mit überschüssigem Brom in Dibromisatin übergeführt. In obiger Weise oxydirt liefert dasselbe ein gelbrothes, sandiges Krystallpulver, welches aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton in zusammengesetzten Prismen von fleischrother Farbe krystallisirt.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 2098.

## Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure. 47

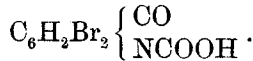
### Analyse:

I. 0,3265 Grm. der zunächst bei 60°—80° und hernach über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Säure gaben 0,3595 Grm. CO<sub>2</sub> (entspr. 0,09845 Grm. C) und 0,0332 Grm. H<sub>2</sub>O (entspr. 0,0037 Grm. H).

II. 0,4680 Grm. derselben lieferten bei 17° und 751 Mm. Druck 17,6 Ccm. N (entspr. 0,02018016 Grm. N).

III. 0,3305 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fälen mit AgNO<sub>3</sub> 0,3109 Grm. AgBr (entspr. 0,1654 Grm. Br).

Das Oxydationsprodukt ist demgemäss Dibromisatosäure von der Zusammensetzung:



Berechnet für	Gefunden.		
$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{NCOOH} \end{array} \right.$	I.	II.	III.
C <sub>6</sub> = 96 = 29,91 % C	30,03	—	—
H <sub>2</sub> = 3 = 0,94 % H	1,13	—	—
N = 14 = 4,36 % N	—	4,27	—
Br <sub>2</sub> = 160 = 49,84 % Br	—	—	50,24
O <sub>3</sub> = 48 = 14,95 % O	—	—	—
321			

Diese Dibromisatosäure schmilzt bei 255° und zersetzt sich, falls sie weiter erhitzt wird.

Sie ist ziemlich löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Aether und unlöslich in Wasser.

### Verhalten der Dibromisatosäure gegen Salzsäure und Ammoniak.

Die Dibromisatosäure ist, was ihr chemisches Verhalten Säuren und Basen gegenüber anbelangt, noch beständiger als die Monobromisatosäure, verhält sich aber im Uebrigen dieser ganz analog.

Erst wenn sie längere Zeit mit conc. Salzsäure gekocht wird, geht sie unter Abspaltung von Kohlensäure und Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser in eine Dibromanthranilsäure über. Die entstandenen, gelblich gefärbten Nadeln werden abgesaugt, längere Zeit mit kaltem Wasser



## 48 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet sich derselbe in Nadelaggregaten krystallisirende Körper, den wir oben durch längere Einwirkung von Brom auf Isatosäure direkt erhalten haben. Er schmilzt zwischen  $226^{\circ}$  und  $228^{\circ}$ , stimmt also hiernach, sowie dem Bromgehalte (s. u.) zufolge mit der p-m-Dibrom-o-Amidobenzoësäure überein und giebt deshalb Aufschluss über die Function der beiden Bromatome in der ursprünglichen Dibromisatosäure.

### Analyse:

0,3152 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure lieferten durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,3900 Grm. AgBr (entspr. 0,1713 Grm. Br) = 54,34 % Br.

Berechnet für  $C_8H_2Br_2$   $\left\{ \begin{array}{l} COOH \\ NH_2 \end{array} \right.$  54,23 % Br.

Am deutlichsten zeigt sich die Beständigkeit der Dibromisatosäure beim Behandeln mit Ammoniak. Sie löst sich nicht in heissem Ammoniak, sondern bleibt darin suspendirt und nimmt nur eine dunklere Farbe an. Erst längeres Erhitzen des Gemisches auf  $100^{\circ}$  ist im Stande, die Dibromisatosäure in das Amid der obigen Dibromanthranilsäure überzuführen, das sich dann aus dem ammoniakhaltigen Wasser, in dem es sehr schwer löslich ist, in langen, breiten, weissen Nadeln abscheidet. Es wird sehr schwer aufgenommen von allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, am leichtesten noch von Aceton und Alkohol, aus deren Gemisch es in langgestreckten, perlmutterglänzenden, klinorhombischen Tafeln krystallisirt. Bei  $196^{\circ}$ – $197^{\circ}$  schmilzt es und sublimirt unter partieller Zersetzung.

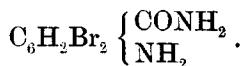
### Analyse:

I. 0,2750 Grm. der über  $H_2SO_4$  getrockneten Substanz lieferten durch Verbrennen 0,2862 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,0781 Grm. C) und 0,0564 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,0063 Grm. H).

II. 0,2538 Grm. derselben lieferten bei  $20^{\circ}$  und 760 Mm. Druck 21,3 Ccm. N (entspr. 0,02436953 Grm. N).

III. 0,1967 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,2521 Grm. AgBr (entspr. 0,1073 Grm. Br).

Es ist also Dibromanthranilsäureamid:



Berechnet für	Gefunden.		
$\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \begin{cases} \text{CONH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$	I.	II.	III.
$\text{C}_7 = 84 = 28,57\% \text{ C}$	28,39	—	—
$\text{H}_6 = 6 = 2,04\% \text{ H}$	2,28	—	—
$\text{N}_2 = 28 = 9,52\% \text{ N}$	—	9,60	—
$\text{Br}_2 = 160 = 54,42\% \text{ Br}$	—	—	54,54
$\text{O} = 16 = 5,44\% \text{ O}$	—	—	—
294	99,99		

### C. Oxydation von Monochlorisatin zu Monochlorisatosäure.

Durch in siedendem Wasser suspendirtes Isatin wurde bei Sonnenlicht 2 Tage lang trocknes Chlor geleitet, und auf diese Weise ein Gemenge von Mono- und Dichlorisatin erhalten, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sich ersteres viel schwerer löst als letzteres, getrennt wurde. Das so isolirte Chlorisatin, welches bei 243° unter partieller Zersetzung schmolz, wurde, wie oben angegeben, zu Monochlorisatosäure oxydirt und letztere aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisirt. Die perlmutterglänzenden, langgezogenen, rechteckigen Blättchen der Monochlorisatosäure scheinen mit denen der Monobromisatosäure isomorph zu sein und schmelzen unter starkem Aufschäumen bei etwa 265°—268°. Sie sind schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, so gut wie unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether und Wasser.

#### Analyse:

I. 0,2959 Grm. der zunächst im Luftbade bei 60°—80°, sodann über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrockneten Säure gaben durch Verbrennen 0,5265 Grm.  $\text{CO}_2$  (entspr. 0,1436 Grm. C) und 0,0630 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  (entspr. 0,0070 Grm. H).

II. 0,2753 Grm. derselben lieferten bei 25° und 761 Mm. Druck 17,8 Ccm. N (entspr. 0,0198818 Grm. N).

III. 0,2670 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $\text{AgNO}_3$  0,1960 Grm.  $\text{AgCl}$  (entspr. 0,0485 Grm. Cl).

50 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

Berechnet für $C_6H_3Cl \begin{cases} CO \\ NCOOH \end{cases}$	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$C_s = 96 = 48,61\% C$	48,52	—	—
$H_4 = 4 = 2,03\% H$	2,37	—	—
$N = 14 = 7,09\% N$	—	7,22	—
$Cl = 35,5 = 17,97\% Cl$	—	—	18,17
$O_s = 48 = 24,80\% O$	—	—	—
<u>197,5</u> <u>100,00</u>			

Verhalten der Monochlorisatosäure gegen Salzsäure und Ammoniak.

Die Monochlorisatosäure verhält sich gegen Salzsäure und Ammoniak der Monobromisatosäure ganz analog.

Mit conc. Salzsäure behandelt, geht erstere in die noch unbekannte Chlorantranilsäure über von 204° Schmelztemperatur. Diese Verbindung ist sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton und Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und chlorwasserstoffhaltigem Wasser, weniger leicht in Chloroform und sehr schwer in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt sie in langen, weissen Nadeln. Ihre Lösungen besitzen sämmtlich eine gelbliche Farbe und zeigen eine, namentlich in dünnen Schichten stark hervortretende, violette Fluorescenz. Es sei hier im Voraus erwähnt, dass dies mit den Lösungen des weiter unten beschriebenen Chlorantranilsäureamids, sowie der Dichlorantranilsäure und deren Amid auch der Fall ist.

Analyse:

0,1887 Grm. der aus Alkohol umkrystallisirten und über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure lieferten bei 26° und 760 Mm. Druck 13,7 Cem. N (entspr. 0,01520152 Grm. N) = 8,06% N.

Berechnet für  $C_6H_3Cl \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$  8,16% N.

Löst man Chlorisatosäure in heissem Ammoniak, so bildet sich das Amid der Chlorantranilsäure, welches aus Alkohol und aus Wasser in schönen, breiten, weissen Nadeln

## Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure. 51

krystallisirt und bei 172° ohne Zersetzung schmilzt. Von Alkohol, Aceton und Eisessig wird es in reichlicher Menge aufgenommen, weniger von Chloroform, Aether, Benzol und Wasser.

### Analyse:

0,1934 Grm. der aus Alkohol umkrystallisirten und über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure lieferten bei 26° und 760 Mm. Druck 28,8 Ccm. N (entspr. 0,03195648 Grm. N) = 16,52 % N.

Berechnet für  $C_6H_3Cl \begin{cases} CONH_2 \\ NH_2 \end{cases}$  16,42 % N.

## D. Oxydation von Dichlorisatin zu Dichlorisatosäure.

Das in oben angegebener Weise vom Monochlorisatin getrennte Dichlorisatin besitzt den Schmelzpunkt: 186°. Mittelst Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt, liefert es ein orangegelbes, sandiges Krystallpulver, das, aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisirt, gelbe, scheinbar rhombische Prismen bildet. Diese schmelzen zwischen 254° und 256°, wobei sie sich unter Aufschäumen zersetzen. Von Aceton und Eisessig werden sie leicht aufgenommen, weniger leicht von Alkohol und Chloroform, sehr schwer von Aether und Benzol. Durch Kochen mit Wasser wird ein geringer Theil in die Dichloranthranilsäure übergeführt, was sich durch violette Fluorescenz der Flüssigkeit zu erkennen giebt.

### Analyse:

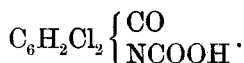
I. 0,4645 Grm. der zunächst im Luftbade bei 60°—80°, sodann über  $H_2SO_4$  getrockneten Säure gaben durch Verbrennen 0,7012 Grm.  $CO_2$  (entspr. 0,1912 Grm. C) und 0,0685 Grm.  $H_2O$  (entspr. 0,0076 H).

II. 0,4884 Grm. derselben lieferten bei 21° und 758 Mm. Druck 25,9 Ccm. N (entspr. 0,02940686 Grm. N).

III. 0,4236 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit  $AgNO_3$  0,5268 Grm.  $AgCl$  (entspr. 0,1303 Grm. Cl).

Diesen Zahlen nach ist das Oxydationsprodukt Dichlorisatosäure von der Zusammensetzung:

52 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.



Berechnet für	Gefunden.		
$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \begin{cases} \text{CO} \\ \text{NCOOH} \end{cases}$	I.	II.	III.
$\text{C}_6 = 96 = 41,38\% \text{ C}$	41,16	—	—
$\text{H}_2 = 2 = 1,29\% \text{ H}$	1,63	—	—
$\text{N} = 14 = 6,03\% \text{ N}$	—	6,02	—
$\text{Cl}_2 = 71 = 30,60\% \text{ Cl}$	—	—	30,78
$\text{O}_3 = 48 = 20,69\% \text{ O}$	—	—	—
232    99,99			

Verhalten der Dichlorisatosäure gegen Salzsäure und Ammoniak.

Die Dichlorisatosäure besitzt gegen Salzsäure und Ammoniak eine grössere Beständigkeit als die Monochlorisatosäure, zeigt also genannten Reagentien gegenüber ein der Dibromisatosäure analoges Verhalten.

Durch längeres Kochen mit conc. Salzsäure geht die Dichlorisatosäure in die Dichloranthranilsäure über, welche sich nach dem Erkalten aus der salzsauren Lösung in kleinen, weissen Nadeln abscheidet. Diese Nadeln schmelzen unter partieller Zersetzung bei etwa 222°—224° und werden von allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sehr leicht aufgenommen.

Zur Analyse wurde diese Säure aus 50%igem Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse:

0,3882 Grm. derselben gaben bei 20° und 759 Mm. Druck 23,4 Ccm. N (entspr. 0,02673684 Grm. N) = 6,88% N.

Berechnet für  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$  6,80% N.

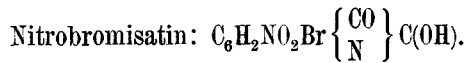
Digerirt man Dichlorisatosäure längere Zeit mit Ammoniak bei 100°, so entsteht das Dichloranthranilsäureamid, welches gleich dem Dibromanthranilsäureamid von allen Lösungsmitteln sehr schwer aufgenommen wird. Es krystalli-

sirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton in kurzen, breiten Nadeln, die bei 284° unter partieller Zersetzung schmelzen.

Analyse:

0,2948 Grm. der über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Substanz gaben bei 24° und 760 Mm. Druck 35,6 Ccm. N (entspr. 0,03992184 Grm. N) = 13,54 % N.

Berechnet für C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$  13,66 % N.



Dieser noch unbekannte Abkömmling des Isatins wurde nach der von Baeyer<sup>1)</sup> für das Nitroisatin angegebenen Methode hergestellt durch Behandeln der Lösung des Bromisatins in conc. Schwefelsäure mit Kalisalpeter. Der gebildete orangefelbe Körper krystallisirt aus Alkohol in zu Warzen vereinigten, unter dem Mikroskop nicht unterscheidbaren Kryställchen, die bei 237° unter partieller Zersetzung schmelzen.

Sie sind leicht löslich in Aceton und Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform und sehr schwer in Wasser und Aether. In kalter Natronlauge löst sich das Nitrobromisatin mit dunkelrother Farbe; diese wird aber sehr bald heller unter Abscheidung eines orangefelben Niederschlages. Erhitzt man dagegen die Natronlauge mit dem Niederschlag bis zum Kochen, so löst sich letzterer wieder mit derselben dunkelrothen Farbe wie oben auf und fällt auch nach dem Erkalten und bei längerem Stehen nicht wieder aus.

Analyse:

I. 0,2795 Grm. der aus Alkohol umkrystallisirten und über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Substanz gaben durch Verbrennen 0,3656 Grm. CO<sub>2</sub> (entspr. 0,0997 Grm. C) und 0,0352 Grm. H<sub>2</sub>O (entspr. 0,0039 Grm. H).

II. 0,2985 Grm. derselben lieferten bei 25° und 790 Mm. Druck 27,2 Ccm. N (entspr. 0,0303416 Grm. N).

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1312.

## 54 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

III. 0,2801 Grm. derselben gaben durch Glühen mit CaO und Fällen mit AgNO<sub>3</sub> 0,1955 Grm. AgBr (entspr. 0,0832 Grm. Br).

Berechnet für	Gefunden.		
	I.	II.	III.
$C_6H_2NO_2Br \begin{cases} CO \\ NCOH \end{cases}$			
C <sub>3</sub> = 96 = 35,42 % C	35,67	—	—
H <sub>3</sub> = 3 = 1,11 % H	1,40	—	—
N <sub>2</sub> = 28 = 10,33 % N	—	10,16	—
Br = 80 = 29,52 % Br	—	—	29,70
O <sub>4</sub> = 64 = 23,61 % O	—	—	—
271    99,99			

Ueber die Function der Halogene in den oben erwähnten Verbindungen und die daraus gefolgerten Benennungen derselben.

Bei der Ueberführung der noch unbekanntem gebromten und gechlorten Isatosäuren in die betreffenden Abkömmlinge der Anthranilsäure und ihres Amids stossen wir auf 2 bekannte Verbindungen, die ( $\beta$ -)m-Brom-o-Amidobenzoësäure und die p-m-Dibrom-o-Amidobenzoësäure. Diese beiden Verbindungen geben uns, wie schon oben angedeutet, Aufschluss über die Function der 2 Bromatome in den gebromten Isatinen und Isatosäuren. Wir können daraus schliessen, dass das erste Bromatom, welches in das Isatin substituierend eintritt, sich zu dem Carbonyl in Metastellung, das zweite in Parastellung befindet.

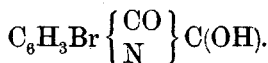
Hofmann<sup>1)</sup> hat ferner in seinen Arbeiten gezeigt, dass durch Destillation der gebromten und gechlorten Isatine mit Kalihydrat gebromte und gechlorte Aniline entstehen, und zwar erhielt er aus Monobrom- und Monochlorisatin ein Monobrom- und Monochloranilin, von welchen später nachgewiesen wurde, dass sie mit dem p-Brom- und p-Chloranilin identisch seien. Das zuerst eingetretene Brom- resp. Chloratom befindet sich demnach in Parastellung zum Stickstoff. Das zweite Bromatom kann, da es sich in Parastellung zum Carbonyl befindet, zum Stickstoff nur in Metastellung sein. — Dieser letzte Schluss steht allerdings nicht im Ein-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 53, 8 ff.

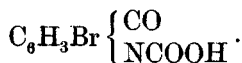
klang mit der Ansicht Baeyers,<sup>1)</sup> dass das zweite Bromatom des Dibromisatins wegen der grösseren Beständigkeit und des niedrigeren Schmelzpunktes des letzteren im Verhältniss zum Monobromisatin die Orthostellung zum Stickstoff einnehme. — Die Functionen der beiden Bromatome im Dibromisatin sind also nach obigen Erörterungen genügend bestimmt.

Weiter sprechen Hübner und Petermann<sup>2)</sup> die Annahme aus, „dass gleichartige, z. B. chemisch-negative Bestandtheile, wie Cl, Br, NO<sub>2</sub> in einer Verbindung dasselbe Wasserstoffatom oder überhaupt dieselbe chemisch-positive Einheit verdrängen.“ Diese Annahme findet sich vollkommen bestätigt bei Vergleichung der hier in Betracht kommenden Verbindungen, der m-Brom- und m-Nitroanthranilsäure einerseits, und des p-Brom- und p-Chloranilins andererseits. Wenden wir nun diese Annahme auf unsere Betrachtungen an, und übertragen wir sie von den beiden gebromten Anthranilsäuren (der m-Brom-o-Amidobenzoësäure und der p-m-Dibrom-o-Amidobenzoësäure) auf die wichtigsten in dieser Abhandlung vorkommenden Halogenverbindungen, welche weiter unten übersichtlich zusammengestellt sind, so haben wir folgende Benennungen für dieselben, falls die Stellung der Halogene in Bezug auf das Carbonyl der in Frage kommenden Verbindungen bezogen wird:

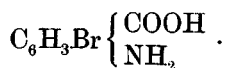
1. m-Bromisatin:



2. m-Bromisatosäure:



3. ( $\beta$ -)m-Brom-o-Amidobenzoësäure:



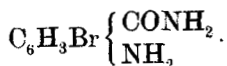
<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 15, 2098.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 149, 130.

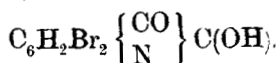


56 Dorsch: Ueber die Halogenderivate der Isatosäure.

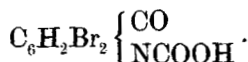
4. ( $\beta$ )-m-Brom-o-Amidobenzoësäureamid:



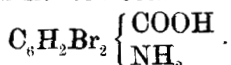
5. p-m-Dibromisatin:



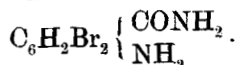
6. p-m-Dibromisatosäure:



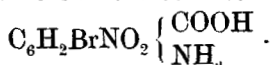
7. p-m-Dibrom-o-Amidobenzoësäure:



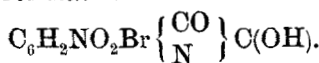
8. p-m-Dibrom-o-Amidobenzoësäureamid:



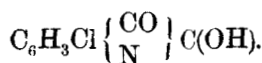
9. p-Brom-m-Nitro-o-Amidobenzoësäure:



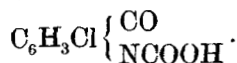
10. p-Nitro-m-Bromisatin:



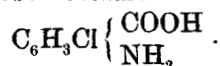
11. m-Chlorisatin:



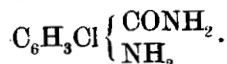
12. m-Chlorisatosäure:



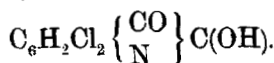
13. m-Chlor-o-Amidobenzoësäure:



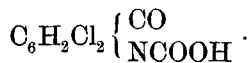
14. m-Chlor-o-Amidobenzoësäureamid:



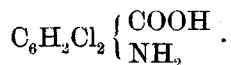
15. p-m-Dichlorisatin:



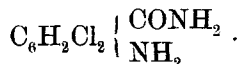
16. p-m-Dichlorisatosäure:



17. p-m-Dichlor-o-Amidobenzoësäure:



18. p-m-Dichlor-o-Amidobenzoësäureamid:



Leipzig, Chemisches Laboratorium von Panaotović.

### III. Ueber P-Methylisatosäure und einige Abkömmlinge des P-Methylisatins;

von

**W. Panaotović.**

Die Frage, ob das aus dem P-Toluidin dargestellte P-Methylisatin sich dem Isatin durchaus analog verhalte, hat die in Folgendem mitgetheilten, auf Anregung des Herrn Prof. E. v. Meyer begonnenen Versuche veranlasst.

In erster Linie wurde die Oxydation des Methylisatins in Angriff genommen. Die dadurch aus letzterem hervorgehende P-Methylisatosäure bildete den Ausgangspunkt für eine Reihe von Versuchen, welche den mit der Isatosäure von Herrn Prof. Kolbe angestellten parallel laufen. Daran schliesst sich die Untersuchung einiger Derivate des P-Methylisatins. Als Ausgangsmaterial diente mir das von P. J. Meyer<sup>1)</sup> entdeckte, nach dem Patente der Farbenfabriken Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld<sup>2)</sup> bereitete und von denselben mir freundlichst zur Verfügung gestellte P-Methylisatin, welches aus dem P-Toluyl-p-Methylimesatin durch Zersetzung mit Salzsäure hervorgeht.

<sup>1)</sup> Ber. Berl. chem. Ges. 16, 2261.

<sup>2)</sup> Das. 17, 367.