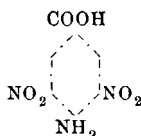


514. Th. Friederici: Ueber eine neue Darstellungsmethode der Chrysanissäure.

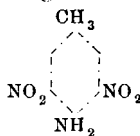
(Eingegangen am 7. November: verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitution der von Cahours<sup>1)</sup> entdeckten Chrysanissäure wurde bekanntlich erst von Salkowski<sup>2)</sup> aufgeklärt.

Salkowski bewies, dass die in Rede stehende Säure eine Dinitroamidobenzoëssäure



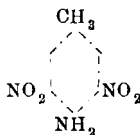
sei, unterliess aber den naheliegenden Versuch, durch Oxydation eines Dinitrotoluidins von der Stellung



zu dieser Säure zu gelangen.

Angeregt durch Hrn. Prof. Hübner habe ich mich bemüht diese Lücke auszufüllen.

Von früheren Arbeiten herrührend, stand mir eine nicht unbedeutende Quantität Metanitroparatrichloracettoluid zur Verfügung. Ich hoffte aus diesem Körper durch weiteres Nitriren und Abspalten der Trichloracetylgruppe



zu erhalten, das mir als Ausgangsmaterial bei meiner Untersuchung dienen sollte. Nitrotrichloracettoluid wird von sehr conc. Salpetersäure unter Erwärmen zu einer tief rothen Flüssigkeit gelöst, die auf Zusatz von viel Wasser einen hellgelben Niederschlag fallen lässt. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet letzterer lange, stark glänzende, farblose Prismen, oder auch zu Warzen vereinigte Nadelchen, die bei 141 bis 142° C. (uncorr.) schmelzen. Der geschmolzene Körper erstarrt beim Erkalten zu einer zähen Masse. Die Analyse bewies, dass ein Dinitrotrichloracettoluid vorlag.

Stickstoffbestimmung (nach Dumas). 0.4117 g der Verbindung gaben bei einer Temperatur von 20<sup>0</sup> und einem Barometerstand von 750 mm 44 ccm N = 12.06 pCt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 74, 308.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst 163, 1; diese Berichte X, 1254.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung. 0.246 g gaben 0.2894 g  $\text{CO}_2$  entsprechend 0.07892 g C = 32.08 pCt. C, und 0.0561 g  $\text{H}_2\text{O}$  entspr. 0.00623 g H = 2.53 pCt. H.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_3$		Gefunden
C	31.53 pCt.	32.08 pCt.
H	1.75 -	2.53 -
N	12.26 -	12.06 -

Mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis am Rückflusskühler erhitzt, geht das Dinitrotrichloracetoluid in Dinitrotoluidin über. Aus der erkaltenden, etwas concentrirten Lösung scheidet sich dasselbe in feinen, verfilzten, goldgelben, glänzenden Nadelchen ab, die bei  $168^\circ$  schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig sind.

Bei der Analyse wurden 21.51 pCt. N gefunden. Die Formel  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3 (\text{NO}_2)_2 \text{NH}_2$  verlangt 21.32 pCt. N.

Die so dargestellte Verbindung ist identisch mit dem von Beilstein und Kuhlberg <sup>1)</sup> aus Dinitroacetoluid erhaltenen Dinitrotoluidin, ferner mit dem Körper, den Kelbe <sup>2)</sup> durch Behandeln von Dinitrobenzoluid mit alkoholischem Kali gewann, und ebenfalls mit demjenigen, welches Tiemann <sup>3)</sup> bei der Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Trinitrotoluol neben Nitrodiamidotoluol erhielt. — Zunächst versuchte ich das Dinitrotoluidin durch Salpetersäure in essigsaurer Lösung zu oxydiren. Da ich hierbei nur zu rein negativen Resultaten gelangte, beschloss ich — im Hinblick auf frühere Arbeiten von Hofmann <sup>4)</sup> und Michael <sup>5)</sup> — statt des Dinitrotoluidins dessen Acetylderivat, als Oxydationsmittel aber übermangansaures Kali anzuwenden. Das Dinitroacetoluid, das, beiläufig bemerkt, bei  $195^\circ$  und nicht bei  $190.5^\circ$  schmilzt, stellte ich mir nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg <sup>6)</sup> dar. Obwohl ich bei der Oxydation die Versuchsbedingungen mehrfach abänderte, gelang es mir doch nicht, auf diesem Wege Chrysanissäure resp. acetylrte Chrysanissäure zu erhalten. Das Dinitroacetoluid wurde zum grossen Theil gar nicht angegriffen; ein anderer Theil wurde in Dinitrotoluidin und Essigsäure gespalten, und der Rest zu Kohlensäure und Ammoniak verbrannt.

Jetzt blieb mir als letztes Oxydationsmittel nur noch Chromsäure übrig. Ich versprach mir von der Anwendung dieser Säure keinen Erfolg, da ich annahm, dass sie zu energisch wirken würde.

Meine Befürchtung erwies sich jedoch als grundlos.

1) Ann. Chem. Pharm. 158, 342.

2) Diese Berichte VIII, 875.

3) Ebendasselbst III, 219.

4) Ebendasselbst IX, 1299.

5) Ebendasselbst X, 576.

6) Ann. Chem. Pharm. 158, 341.

Dinitroacettoluid löst sich beim Eintragen in eine heisse Lösung von Kaliumpyrochromat in mässig verdünnter Schwefelsäure unter schwacher Kohlensäureentwicklung zu einer dunkeln Flüssigkeit auf, die nach dem Erkalten auf Zusatz von viel Wasser einen reichlichen, gelben Niederschlag absetzt. Der Niederschlag, der neben Spuren von unzersetztem Dinitroacettoluid nur reine Chrysanissäure enthält — die Acetylgruppe spaltet sich bei der Oxydation ab — wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und schliesslich mit warmem, wässrigem Ammoniak übergossen. Dabei geht alle Chrysanissäure in Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure zu der filtrirten Flüssigkeit fällt die Säure in hellgelben Flocken wieder aus, die man aus Alkohol nur einmal umzukrystallisiren braucht, um sie vollständig rein zu erhalten.

#### Analytische Resultate.

Stickstoffbestimmung (nach Dumas). 0.2944g der reinen Säure lieferten bei einer Barometerhöhe von 761.34 mm und einer Temperatur von  $21.8^{\circ}$  47.5 ccm N = 18.32 pCt.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung. 0.1933g gaben 0.259g  $\text{CO}_2$  entsprechend 0.0707 g C = 36.60 pCt., und 0.0472 g  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechen 0.0053 g H = 2.74 pCt.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$		Gefunden
C	37.00 pCt.	36.60 pCt.
H	2.20 -	2.74 -
N	18.50 -	18.32 -

Um die gewonnene Säure, die übrigens constant bei  $259-260^{\circ}$  schmolz, noch näher zu charakterisiren, wurde ihr Aethyläther nach dem gewöhnlichen Verfahren dargestellt. Derselbe schmolz bei  $114^{\circ}$  und besass alle Eigenschaften des Chrysanissäureäthyläthers.

Noch besser als das Dinitroacettoluid eignet sich das Dinitrotoluidin zur Darstellung der Chrysanissäure. Die Oxydation verläuft bei Anwendung dieses Körpers glatt und giebt vollkommen befriedigende Ausbeute. — Die grosse Widerstandsfähigkeit der Amidogruppe im Dinitrotoluidin ist sehr bemerkenswerth. Dieselbe lässt sich zurückführen auf die in das Benzol für Wasserstoff eingetretenen, stark sauren Nitrogruppen, doch muss es vorläufig dahingestellt bleiben, ob der schützende Einfluss der Nitrogruppen wesentlich von deren Anzahl oder deren Beziehung zur Amidogruppe abhängt. Durch Versuche, die ich später in Angriff zu nehmen gedenke, hoffe ich diese meiner Ansicht nach nicht ganz uninteressante Frage zum Abschluss zu bringen.

Königsberg, Chem. Universitätslaboratorium.