

Die Ausbeute war sehr mangelhaft, 65 g Tetrachloranthranilsäure gaben nur 9 g Tetrachloranilin.

	Gefunden	Ber. für $C_6HCl_4NH_2$
C	31.29	31.16 pCt.
H	1.43	1.29 »
Cl	61.71	61.47 »
N	6.22	6.06 »

Dieselben Eigenschaften zeigt das von Beilstein und Kurbatow¹⁾ durch Reduction von Nitrotetrachlorbenzol dargestellte Tetrachloranilin, dem die Entdecker auch bereits die Constitution $NH_2 : Cl_4 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$ zuschreiben. Diese Constitution wird durch die neue Bildungsweise der Verbindung bestätigt.

Tetrachloracetanilid, $C_6HCl_4.NH.CO.CH_3$ in bekannter Weise dargestellt, bildet aus Eisessig krystallisirt, farblose glänzende Nadeln, die bei 154° schmelzen und in Eisessig, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_6HCl_4NH.CO.CH_3$
C	35.31	35.09 pCt.
H	2.45	1.83 »

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

272. St. Niementowski: Ueber die *m*-homo-Anthranilsäure und ihre Derivate.

(Eingegangen am 24. April.)

Von den einfachsten Abkömmlingen der Benzoësäure gehört die Anthranilsäure zu den bestens untersuchten Körpern. Anders ist die Sachlage in der Reihe des Toluols. Von den vier theoretisch möglichen *o*-Amidotoluylsäuren ist bis jetzt meines Wissens nur eine einzige genauer bekannt — es ist dies die sogen. *p*-homo-Anthranilsäure von Jacobsen²⁾ und Panaotovic³⁾.

Vor einiger Zeit habe ich versucht durch die Reduction des *o*-Amido-*p*-Tolunitrils (1) $CH_3.C_6H_3.(3)NH_2.(4)CN$, *o*-Amido-*p*-Tolylamin (1) $CH_3.C_6H_3.(3)NH_2.(4)CH_2NH_2$ zu gewinnen. Von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 237.

²⁾ O. Jacobsen, diese Berichte XIV, 2354.

³⁾ W. Panaotovic, Journ. für prakt. Chem. [III.] 33, 62.

diesen Versuchen sind mir grössere Mengen des *o*-Amido-*p*-Tolunitrils zurückgeblieben. Aus Rücksicht auf die angedeuteten Mängel der bezüglichen Literatur unterzog ich dieses Nitril und die von ihm derivirende *o*-Amido-*p*-Toluylsäure der näheren Untersuchung. Ueber die dabei erhaltenen Resultate möchte ich nun der Gesellschaft einen kurzen, vorläufigen Bericht erstatten.

o-Nitro-*p*-Tolunitril, (CN:NO₂:CH₃ = 1:2:4).

Das Nitro-*p*-Toluidin (NH₂:NO₂:CH₃ = 1:2:4) lässt sich nach der von Traugott Sandmeyer¹⁾ angegebenen Methode mit Leichtigkeit in das betreffende Nitril verwandeln. Zu diesem Behufe verfährt man ganz ähnlich wie Sandmeyer für das *p*-Nitranilin ausführlich angiebt. Aus dem Reactionsproduct wird das Nitril durch Auskochen mit grossen Mengen Wasser in langen, gelben Nadeln erhalten. Die Ausbeute beträgt bis 85 pCt. der theoretischen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für CH ₃ · C ₆ H ₃ $\left\langle \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{CN} \end{array} \right.$
C	59.09	—	59.26 pCt.
H	3.83	—	3.70 »
N	—	17.74	17.28 »

In sämmtlichen organischen Solventien ist der Körper sehr leicht löslich. In siedendem Wasser sehr schwer löslich. Krystallisirt in Nadeln, die bei 101° C. schmelzen. Er lässt sich ziemlich leicht sublimiren und destillirt, allerdings nur schwierig, mit Wasserdämpfen.

o-Amido-*p*-Tolunitril, (CN:NH₂:CH₃ = 1:2:4).

Wurde erhalten aus dem Nitrotolunitril durch Reduction mit Zinn und Salzsäure.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für CH ₃ · C ₆ H ₃ $\left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CN} \end{array} \right.$
C	71.81	—	72.72 pCt.
H	6.12	—	6.06 »
N	—	21.75	21.21 »

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, meistens hexagonalen Blättchen, seltener in abgestumpften Spiessen. Schmilzt bei ca. 94° C. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, — löslich in gewöhnlichem Aether und in Petroläther. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Durch concentrirte Salzsäure bei 180° wird es in Kohlensäure, Ammoniak und Metatoluidin gespalten.

¹⁾ Traugott Sandmeyer, diese Berichte XVIII, 1492.

o-Acetamido-*p*-Tolunitril. Wurde erhalten durch Kochen des Amidotolunitrils mit Essigsäureanhydrid. Weisse Nadeln. Schmelzpunkt 133° C.

Gefunden	Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$
N 16.27	16.00 pCt.

Unlöslich in kaltem Wasser — schwer löslich in siedendem. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und in gewöhnlichem Aether. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und in siedendem Petroläther (Sdp. 100—120°). Es ist weder in Säuren noch in Alkalien, in der Kälte, löslich.

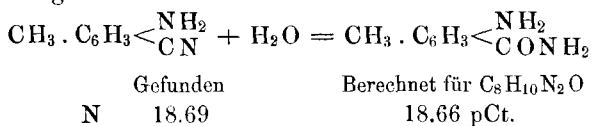
o-Amido-*p*-Toluylamid, $(\text{CONH}_2 : \text{NH}_2 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4)$.

Die Bildung dieses Körpers wurde beobachtet bei der Verseifung des *o*-Amido-*p*-Tolunitrils mit verdünnter wässriger Kalilauge¹⁾. Wenn

¹⁾ Von den meisten Fachgenossen wird es wahrscheinlich angenommen, dass bei der Verseifung der Nitrile zu den entsprechenden Carbonsäuren intermediär Säureamide entstehen. Trotzdem wird diese Reaction bei der Aufzählung der allgemeinen Bildungsweisen der Säureamide in den meisten Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie nicht erwähnt, und doch würde sie in vielen Fällen den Vorzug vor allen anderen üblichen, gewöhnlich recht umständlichen und mühsamen Methoden, verdienen.

Es finden sich in der Literatur zerstreut, Angaben, die die Allgemeinheit der Reaction bestätigen: So erhielt z. B. Weith (diese Berichte VI, 419) aus dem *o*-Tolunitril beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, *o*-Toluylamid (1) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3$ (2) CONH_2 ; Ferdinand Tiemann und R. Stephan (diese Berichte XV, 2035) gewannen das Amid der α -Anilidopropionsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{CONH}_2$ durch Stehenlassen einer Lösung des Nitrils mit concentrirter Schwefelsäure; in derselben Weise haben Tiemann (diese Berichte XV, 2042) das Amid der α -Anilidoisobuttersäure $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CONH}_2$, A. W. Hofmann (diese Berichte XVII, 1408) das Octoxyamid $\text{C}_7\text{H}_{15} \text{CONH}_2$, E. Bornemann (diese Berichte XVII, 1471) das *m*-Toluylanilidoessigsäureamid (1) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ (3) $[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5 \text{NH}) \text{CONH}_2]$, E. Lutz (diese Berichte XIX, 1439) das Tridecylamid $\text{C}_{12}\text{H}_{25} \text{CONH}_2$ und das Duodecylamid (l. c. S. 1441) $\text{C}_{11}\text{H}_{23} \text{CONH}_2$ dargestellt. In ähnlicher Weise, durch Stehenlassen mit concentrirter Salzsäure, überführte Arnold Reissert das α -Phenylhydrazidopropionitril in das entsprechende Amid $\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{CONH}_2$ (diese Berichte XVII, 1453); C. Nourisson (diese Berichte XX, 1016) erhielt das Amid der *p*-Brom-*o*-Toluylsäure $(\text{CONH}_2 : \text{CH}_3 : \text{Br} = 1 : 2 : 4)$ durch 1½stündiges Kochen des Nitrils mit alkoholischem Natron. Nach einer Privatmittheilung von Prof. Dr. Aug. Freund hat derselbe vor mehreren Jahren bei der Verseifung des Isobutylecyanids das Valeroamid vom Schmp. 136 bis 136.6° C. beobachtet, dasselbe, welches später von Ernst Schmidt und Rudolf Sachtleben (Ann. Chem. Pharm. 193, 102) aus dem isobutylameisensauren Methyläther und alkoholischem Ammoniak dargestellt wurde. — Bei genauerer Durchsicht der Literatur würde man noch mehrere derartige

man nämlich das Erhitzen der alkalischen Flüssigkeit in dem Momente unterbricht, wo alles *o*-Amido-*p*-Tolunitril sich aufgelöst hat, so scheidet sich beim Erkalten das *o*-Amido-*p*-Toluyramid in schönen, weissen Blättchen aus. Der Körper ist somit entstanden aus dem *o*-Amido-*p*-Tolunitril durch Anlagerung von 1 Molekül Wasser, nach der Gleichung:



Das *o*-Amido-*p*-Toluyramid krystallisirt in weissen, sehr dünnen, stark irisirenden, Blättchen, — seltener in langen, seideglänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 146—147° C.

In Alkohol, Aceton und Chloroform schon in der Kälte leicht löslich; — löslich in siedendem Wasser und in siedendem Benzol, ziemlich schwer in siedendem Petroläther. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

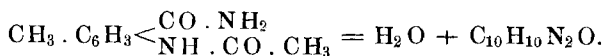
Salzsaures Salz. Sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt in Nadeln, die Krystallwasser enthalten, welches schon beim Stehen im Exsiccator, über Schwefelsäure, entweicht.

Anhydro-acetyl-*o*-amido-*p*-toluyramid,
(β -Methyl- δ -oxy-*m*-toluchinazolin).

A. Weddige¹⁾ hat vor einiger Zeit die Beobachtung gemacht, dass das *o*-Amidobenzamid resp. dessen Acetylverbindung, analog dem *o*-Phenylendiamin, mit Essigsäureanhydrid eine Anhydroverbindung liefert. Gänzlich ähnlich verhält sich das nächste Homologe des *o*-Amidobenzamids, das *o*-Amido-*p*-Toluyramid. Kocht man es nämlich einige Zeit mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und schüttet dann die Reaktionsmasse in Wasser, oder lässt ruhig stehen, so krystallisirt das Condensationsproduct in Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bei 255° C. schmelzen.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$
N 16.29	16.09 pCt.

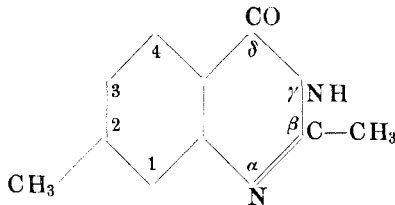
Der Körper ist somit entstanden durch Wasserabspaltung aus dem in der ersten Phase der Reaction gebildeten *o*-Acetamido-*p*-Toluyramid, nach der Gleichung:



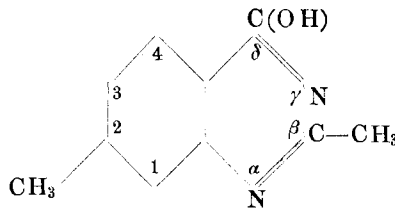
Beispiele auffinden. — Diese Zeilen werden wohl genügen, um die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese leichte Bildungsweise der Säureamide zu lenken.

¹⁾ A. Weddige, Journ. f. prakt. Chem. (II.) 31. 124; 36, 141.

Gestützt auf die Untersuchungen von A. Weddige¹⁾ wird man ihm mit gewisser Wahrscheinlichkeit folgende Constitutionsformel zuschreiben können:



oder



Der Körper wäre demnach ein β -Methyl- δ -oxymetatochinazolin.

Das β -Methyl- δ -oxy-*m*-Toluchinazolin krystallisirt in haarfeinen, sehr langen, strahlig gruppirten, weissen Nadeln. In Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich schon in der Kälte, — sehr schwer löslich in gewöhnlichem Aether und in siedendem Wasser. Sehr leicht löslich in siedendem Benzol, bedeutend schwieriger in siedendem Petroläther (Frkt. 10.)—120°). Es löst sich sowohl in Säuren, wie auch in Alkalien.

Ein ähnlich constituirtes Condensationsproduct liefert das *o*-Amido-*p*-Toluyramid mit Acetessigäther.

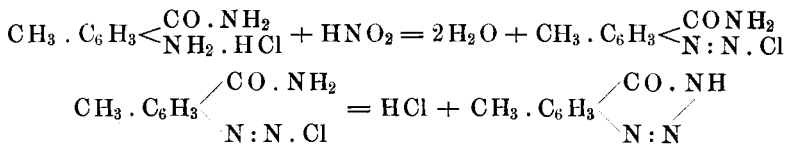
Toluylazimid.

In der Absicht zum Amid der *m*-Homosalicylsäure zu gelangen liess ich salpetrige Säure auf *o*-Amido-*p*-Toluyramid einwirken. Die salzsaure Lösung des Amids wurde zu dem Ende mit äquimolecularer Menge einer wässrigen Lösung des Natriumnitrits versetzt, und auf dem Wasserbade langsam erhitzt. Es schied sich dabei ein weisser Körper in langen Nadeln aus. Eine Stickstoffentwicklung wurde dabei nicht beobachtet.

Dieser letztere Umstand zeigt schon, dass die Reaction nicht in gewöhnlicher Weise verlaufen ist, das *o*-Amido-*p*-Toluyramid verhielt sich vielmehr auch hier völlig analog dem *o*-Phenylendiamin. Es ist

¹⁾ A. Weddige, Journ. für prakt. Chem. (II.), 36, 148—150.

eine neue Art der Azimidverbindungen entstanden, offenbar im Sinne folgender Gleichungen:



Die Ergebnisse der Analysen bestätigten vollkommen diese Vermuthung.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$
	I.	II.	
C	59.34	—	59.62 pCt.
H	4.57	—	4.35 »
N	—	26.10	26.09 »

Der neue Körper, für den der Name Toluylazimid sich am besten eignen dürfte, schmilzt und zersetzt sich bei 226°C . Er ist in Wasser fast ganz unlöslich, — sehr leicht löslich in Alkohol, — löslich in siedendem Chloroform, schwieriger in Benzol.

In concentrirten Säuren, z. B. in concentrirter Salzsäure, ist das Toluylazimid leicht löslich, — doch scheidet es sich aus diesen Lösungen beim Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Sehr leicht löslich ist es auch in ganz verdünnten Alkalilauge.

Auch von anderen, in der *o*-Stellung amidirten, Säureamiden, in erster Linie vom *o*-Amidobenzamid, gedenke ich derartige Azimido-derivate darzustellen, um deren Verhalten und Constitution näher zu erforschen.

m-Homoanthranilsäure,

(*o*-Amido-*p*-Toluylsäure $\text{COOH} : \text{NH}_2 : \text{CH}_3 = 1 : 2 : 4$).

Wird das *o*-Amido-*p*-Tolunitril, oder das entsprechende Amid, mit wässriger Kalilauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht, so scheidet sich nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit die *m*-Homoanthranilsäure aus. Sie wird am schnellsten durch Umkrystallisiren aus 96 pCt. Weingeist gereinigt.

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$
	I.	II.	
C	63.32	—	63.58 pCt.
H	6.15	—	5.96 »
N	—	9.62	9.27 »

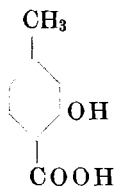
Aus 96 pCt. Weingeist krystallisirt sie in derben, abgestumpften Nadeln, aus stark verdünntem Weingeist in undeutlichen Blättchen, oder in haarfeinen, gekrümmten Nadeln.

Schmilzt bei 177°C . unter gleichzeitiger Entwicklung der Kohlensäure.

Sie ist sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol, — dagegen schwer löslich in siedendem Wasser, Petroläther (Frkt. 100—120) und Schwefelkohlenstoff.

Sie bildet zwei Reihen von Salzen: mit Säuren und mit Metalloxyden.

Durch salpetrige Säure wird sie in *m*-Homosalicylsäure



übergeführt. Dieselbe schmilzt bei 174° C. (uncorr.) und liefert mit Eisenchlorid die charakteristische bläulich-violette Färbung.

Analog der Anthranilsäure liefert auch die *m*-Homoanthranilsäure beim Zusammenschmelzen mit Harnstoff, unter Entwicklung von Ammoniak, ein oberhalb 360° schmelzendes Condensationsproduct.

Bei längerem Kochen mit Acetessigäther liefert sie einen, aus Amylalkohol in langen, feinen Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 220° noch nicht geschmolzen ist.

Mit der Untersuchung dieser Condensationsproducte bin ich noch beschäftigt.

o-Acetamido-*p*-Toluylsäure.

Wurde erhalten durch Kochen der freien Säure mit Essigsäureanhydrid. Aus wässrigem Alkohol krystallisirt sie in derben Nadeln, die bei 183° schmelzen.

		Berechnet
Gefunden	für	$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \end{array}$
N	7.49	7.25 pCt.

Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, — leicht löslich in kaltem Chloroform und in siedendem Benzol. — In siedendem Wasser und Petroläther ist sie sehr wenig löslich.

Das Ammoniumsalz der *o*-Acetamido-*p*-Toluylsäure krystallisirt in Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Silbersalz scheidet sich als weisser, scheinbar amorpher Niederschlag beim Versetzen der wässrigen Lösung des Ammonsalzes mit Silbernitrat aus. Es ist in siedendem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in undeutlich ausgebildeten, rehbrannen Drusen.

Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass ich in Gemeinschaft mit Hrn. Br. Rozanski auch die *o*-Nitro-*p*-toluylsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen habe, — und dass wir bemüht sind aus der Homoanthranilsäure die Homophtalsäure darzustellen.

Lwów, den 20. April 1888.

Allgemeines chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.

273. Andrew Barr: Ueber die Darstellung von Nitraminen aus Nitrophenolen.

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Ueberführung des Benzolphenols und seiner Homologen durch Ammoniak in Amine gelingt bekanntlich nur bei hoher Temperatur und unter dem Einfluss wasserentziehender Substanzen.

Viel reactionsfähiger verhalten sich dem Ammoniak gegenüber, wie schon vor längerer Zeit ermittelt worden ist, die Alkyläther der meisten nitrirten Phenole¹⁾ — und es scheint das Reactionsvermögen, wenigstens im Allgemeinen, mit der Zahl der Nitrogruppen zu wachsen.

V. Merz und Chr. Ris²⁾ haben nun gefunden, dass das *o*- und *p*-Nitrophenol beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak direct in das *o*- und *p*-Nitranilin übergehen und zwar mit Ausbeuten, welche denjenigen aus den Aethern der obigen Phenole keineswegs nachstehen.

Ganz ebenso verhält sich zum Ammoniak nach Witt³⁾ das α -Dinitronaphthol.

Hr. Prof. V. Merz hat mich veranlasst zu untersuchen: in wie fern auch andere Nitrophenole der gleichen Metamorphose zugänglich sind? und ob nicht bei der Darstellung von Nitraminen in manchen Fällen auf die intermediäre, lästige Bereitung von Phenol-Alkyläthern verzichtet werden kann?

Ich wende mich zu den einzelnen Versuchen und gedenke in erster Linie der Einwirkung des Ammoniaks auf das:

α -Dinitrophenol (OH:NO₂:NO₂ = 1:2:4).

3 g des Dinitrophenols (käufliches Präparat vom Schmelzpunkt 12⁰) wurden mit 7 cem 27 procentigem Ammoniak 7 Stunden auf

¹⁾ Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 174, 257.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1749.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2032.