

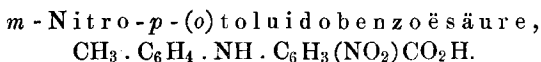
570. E. Heidensleben: Ueber Toluido- und Naphtylamido-nitrobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 26. November.)

Nachdem M. Schöpf das Halogenatom der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure durch den Anilinrest ersetzt hat, habe ich an Stelle des Anilins Toluidin und Naphtylamin zur Einwirkung gebracht, sowie weitere Versuche daran angeschlossen, über die Folgendes zu berichten ist:

Einwirkung von *o*-Toluidin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure.



Gleiche Gewichtsmengen *o*-Toluidin, Bromnitrobenzoësäure und Glycerin werden am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer braunen Masse erstarrt. Alsdann wird mit verdünnter Salzsäure gekocht, um das überschüssige Toluidin in Lösung zu bringen und der Rückstand aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man die Säure analysenrein in hellbraunen, bei 210—211° schmelzenden Nadeln. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$		Gefunden
C_{14}	168	61.76	61.64 pCt.
H_{12}	12	4.42	4.56 »
N_2	28	10.29	10.35 »
O_4	64	23.53	— »

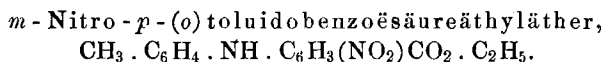
Die Säure löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig und Aether.

Natronsalz.

Auf Zusatz der berechneten Menge Natrium zu der alkoholischen Lösung der Säure scheidet sich das Salz in schönen, dunkelrothen Nadeln aus, die ein Molekül Wasser enthalten. Die Nadeln haben die Zusammensetzung:

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}.$

	Berechnet	Gefunden
Na	7.37	7.14 pCt.
H_2O	5.77	5.62 »



Man leitet bis zur Sättigung trocknes Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure unter fortwährendem Erhitzen derselben auf dem Dampfbade. Beim Erkalten scheidet sich der Aether in sehr

schönen, hellgelben, glänzenden Blättchen aus, die man auf einem Filter sammelt und mit verdünntem 30 procentigem Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaction wäscht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Aether analysenrein. Der Schmelzpunkt liegt bei 106°.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄		Gefunden
C ₁₆	192	64.00	63.89 pCt.
H ₁₆	16	5.33	5.52 »
N ₂	28	9.33	9.61 »
O ₄	64	21.34	— »
	300	100.00	

Der Aether löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

m-Amido-*p*-(*o*)toluidobenzoësäure,
 CH₃ · C₆H₄ · NH · C₆H₃(NH₂)CO₂H.

Die Reduction der *m*-Nitro-*p*-(*o*)toluidobenzoësäure gelingt am besten mit alkoholischem Schwefelammonium durch zweistündiges Erhitzen im Einschlussrohr bei 120°. Nach Verjagen des grössten Theiles Alkohol kocht man mit verdünnter Salzsäure, um den Schwefel abzuscheiden, und fällt mit essigsauerm Natron. Die Amidosäure fällt in gelben Flocken aus, die sich an der Luft beim Trocknen schnell dunkel färben. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt die Amidosäure in weissen, bei 167° schmelzenden Nadeln.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₂		Gefunden
C ₁₄	168	69.42	69.20 pCt.
H ₁₄	14	5.78	5.91 »
N ₂	28	11.57	11.57 »
O ₂	32	13.23	— »
	242	100.00	

Die Amidosäure löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol.

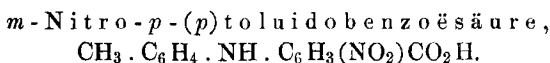
m-Amido-*p*-(*o*)toluidobenzoësäureäthyläther,
 CH₃ · C₆H₄ · NH · C₆H₃(NH₂)CO₂ · C₂H₅.

Der Aethyläther der Amidosäure wird erhalten durch Reduction des Nitrotoluidobenzoësäureäthyläthers mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr bei dreistündigem Erhitzen auf 120°. Nach Verjagen des grössten Theiles des Alkohols wird unter Zusatz von Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gekocht und alsdann heiss filtrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten farblose, glänzende Nadeln ab, die sich an der Luft schnell dunkel färben. Der so erhaltene Körper ist das salzsaure Salz des Amidoäthers. Durch Auflösen dieses Salzes in heissem Wasser und Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak fällt der Aether in mikroskopisch kleinen Nadeln

aus. Der Amidoäther schmilzt bei 115°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, etwas in Benzol.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$		Gefunden
C_{16}	192	71.11	70.86 pCt.
H_{16}	18	6.66	6.88 »
N_2	28	10.37	10.64 »
O_2	32	11.86	— »
	<hr/>	<hr/>	
	270	100.00	

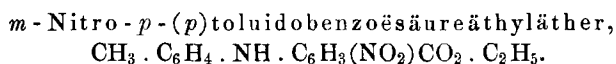
Einwirkung von *p*-Toluidin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure.



Diesen Körper, der von M. Schöpff bereits dargestellt ist, habe ich weiter bearbeitet.

Das Natronsalz dieser Säure wird dargestellt durch Zusatz der berechneten Menge Natrium zur heissen alkoholischen Lösung. Es fällt sofort in schönen dunkelrothen Nadeln aus, die wasserfrei sind. Das wasserhaltige Salz erhält man durch Umkrystallisiren des wasserfreien Salzes aus Wasser oder durch Kochen der Säure mit verdünnter Natronlauge. Es krystallisirt in hellrothen Nadeln, die aber schon beim Trocknen über Schwefelsäure ihr Wasser zum grössten Theil verlieren.

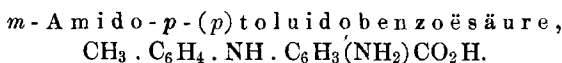
	Berechnet	Gefunden
für $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)CO_2Na$		
Na	7.82	7.79 pCt.



Die Darstellung des Aethers ist dieselbe wie die der betreffenden *o*-Toluidobenzoësäure. Der Aether krystallisirt in schönen, dunkelgelben, glänzenden Blättchen, die bei 115° schmelzen.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_4$		Gefunden
C_{16}	192	64.00	63.81 pCt.
H_{16}	16	5.33	5.44 »
N_2	28	9.33	9.64 »
O_4	64	21.34	— »
	<hr/>	<hr/>	
	300	100.00	

Der Aether löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol.



Die Darstellung ist dieselbe wie die der betreffenden *o*-Toluidobenzoësäure durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr und Fällen mit essigsauerm Natron. Sie fällt in gelben Flocken aus. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt sie in

	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_2$		Gefunden
C_{14}	168	66.40	66.24 pCt.
H_{11}	11	4.34	4.56 »
N_3	42	16.60	16.46 »
O_2	32	12.66	— »
	253	100.00	

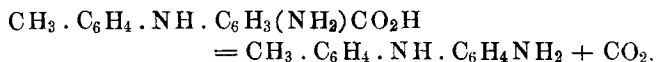
Nitroazimidokörper.

Die Nitrirung der Azimidverbindung gelingt am besten durch Auflösen von Azimido-*p*-(*p*)toluidobenzoësäure in rauchender Salpetersäure. Durch Zusatz von Wasser entsteht ein weisser flockiger Niederschlag. Der Niederschlag wird mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, in Alkohol gelöst und alsdann wieder mit Wasser gefällt. Getrocknet stellt der Körper ein gelblich-weisses unkrystallinisches Pulver dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 253°.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_4$		Gefunden
C_{14}	168	56.38	56.19 pCt.
H_{10}	10	3.35	3.56 »
N_4	56	18.79	19.01 »
O_4	64	21.48	— »
	298	100.00	

o-Amidophenyl-*p*-(*p*)tolylamin, $CH_3 \cdot C_6H_4NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Beim Erhitzen der *m*-Amido-*p*-(*p*)toluidobenzoësäure über ihren Schmelzpunkt entweicht unter Aufschäumen Kohlensäure. Beim Erhitzen der Amidosäure unter vermindertem Luftdruck destillirt ein gelbbraunes Oel über, das die Eigenschaften einer Base besitzt. Es wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und darauf mit Ammoniak gefällt. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der sich an der Luft schnell dunkel färbt. Zur Reinigung wird er in heissem Wasser gelöst und filtrirt, worauf sich beim Erkalten der Körper in farblosen Blättchen ausscheidet, die sich an der Luft sofort röthlich färben. Die Ausbeute ist eine sehr geringe. Ich erhielt aus 11.0 g Amidosäure nur 0.3 g Amidophenyltolylamin. Die Zersetzung erfolgt jedenfalls nach folgender Gleichung:

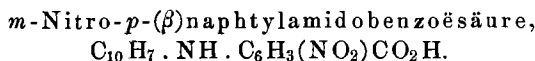


Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$		Gefunden
C_{13}	156	78.79	— pCt.
H_{14}	14	7.07	— »
N_2	28	14.14	14.13 »
	198	100.00	

Der Körper schmilzt bei 74° , löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In verdünnter Salzsäure löst er sich mit rother Farbe, wobei jedenfalls eine Oxydation stattfindet.

Einwirkung von β -Naphtylamin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure.



Erhitzt man in einem Kolben am Rückflusskühler (ca. 20 Stunden) *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure mit der doppelten⁵ Menge β -Naphtylamin und der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol, so erhält man anfangs eine braun gefärbte Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen dunkler färbt. Nach dem Erkalten erstarrt dieselbe zu einer gleichmässigen rothbraunen Masse. Die heisse Flüssigkeit wird in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, woraus die Naphtylamidobenzoësäure sofort in rothbraunen Flocken ausfällt. Durch Auskochen mit verdünntem Alkohol wird die Säure von Naphtylamin und etwa noch unveränderter Bromnitrobenzoësäure gereinigt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Analysenrein erhält man jedoch die Säure nur durch Zersetzung eines Salzes, und zwar am besten des Ammoniumsalzes durch Salzsäure. Das immerhin umständliche Verfahren zur Darstellung der Säure veranlasste mich, Versuche mit hochsiedenden indifferenten Lösungsmitteln anzustellen, und fand ich als das am besten für diese Zwecke dazu geeignete das Glycerin. Der Körper bildet sich hierbei sofort, wenn man an Stelle der angewandten Menge Alkohols Glycerin nimmt und bis zum Sieden erhitzt. Ich habe dieses Verfahren ebenfalls zur Darstellung aller anderen Ausgangskörper in Anwendung gebracht. Das Reinigungsverfahren ist hierbei dasselbe, wie das oben angegebene.

Die anfangs rothbraune Farbe der *m*-Nitro-*p*-(β)naphtylamidobenzoësäure ist durch das Reinigen in Ziegelroth übergegangen. Der Körper löst sich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Benzol und Chloroform. In Wasser ist er vollständig unlöslich. Mit Alkalien bildet er leicht Salze. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_4$		Gefunden
C ₁₇	204	66.23	65.92 pCt.
H ₁₂	12	3.90	3.97 »
N ₂	28	9.09	9.39 »
O ₄	64	20.78	— »
	308	100.00	

Natronsalz.

Auf Zusatz der berechneten Menge Natrium zur alkoholischen Lösung der Säure wird ein rother amorpher, in Wasser löslicher

Körper erhalten, der das Natriumsalz darstellt. Es ist nach der Formel $C_{10}H_7NH \cdot C_6H_3(NO_2)CO_2Na$ zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
Na	6.97	7.09 pCt.

m-Nitro-*p*-(β)-naphthylamidobenzoësäureäthyläther,
 $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)CO_2 \cdot C_2H_5$.

In die absolut alkoholische Lösung der Säure leitet man unter fortwährendem Erhitzen derselben auf dem Wasserbade trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Beim Erkalten scheidet sich der Aether in sehr schönen goldgelben Nadeln aus, die man auf einem Filter sammelt und bis zum Verschwinden der Chlorreaction wäscht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man den Aether in prachtvollen, hellgelben, glänzenden Nadeln analysenrein. Der Aether löst sich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform. Der Schmelzpunkt liegt bei 127.5°.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_4$		Gefunden
C_{19}	228	67.86	68.02 pCt.
H_{16}	16	4.76	4.70 »
N_2	28	8.33	8.41 »
O_4	64	19.05	— »
	336	100.00 pCt.	

Einwirkung von α -Naphthylamin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure.

m-Nitro-*p*-(α)-naphthylamidobenzoësäure,
 $C_{10}H_7NH \cdot C_6H_3(NO_2)CO_2H$.

Die Darstellungsweise der α -Säure ist dieselbe wie diejenige der β -Säure, doch ist nur etwa zweistündiges Erhitzen der Nitrobrombenzoësäure und des α -Naphthylamins mit dem Glycerin am Rückflusskühler erforderlich.

Man gießt die heisse, dunkelrothbraun gefärbte Flüssigkeit in salzsäurehaltiges Wasser, woraus alsbald die Säure in dunkelrothbraunen Flocken ausfällt.

Auch hierbei ist die Ausbeute quantitativ. Analysenrein wird sie erhalten durch Zersetzung des Natriumsalzes mit Salzsäure. Der so erhaltene Körper stellt getrocknet ein rothbraunes amorphes Pulver dar. Die α -Säure ist leicht löslich in verdünntem Alkohol und den meisten Lösungsmitteln, etwas in heissem Wasser.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2O_4$		Gefunden
C_{17}	204	66.23	66.19 pCt.
H_{12}	12	3.90	4.09 »
N_2	28	9.09	9.17 »
O_4	64	20.78	— »
	308	100.00 pCt.	

Das Natronsalz erhält man gleichfalls auf Zusatz der berechneten Menge Natrium zur alkoholischen Lösung als dunkelrothen amorphen Körper.

	Berechnet	Gefunden
Na	6.97	7.04 pCt.

m-Nitro-*p*-(α)-Naphthylamidobenzoësäureäthyläther,
 $C_{10}H_7NH \cdot C_6H_3(NO_2)CO_2 \cdot C_2H_5$.

Man leitet trockenes Salzsäuregas in die heisse, absolut alkoholische Lösung der Säure, fällt den Aether hierauf mit Wasser aus und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Der Aether krystallisirt in schönen rothbraunen Blättchen, die bei 109° schmelzen. Die Ausbeute ist nur eine geringe. Der Aether löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2O_4$		Gefunden
C ₁₉	228	67.86	67.69 pCt.
H ₁₆	16	4.76	4.97 »
N ₂	28	8.33	8.26 »
O ₄	64	19.05	— »
	336	100.00 pCt.	

m-Amido-*p*-(α)-Naphthylamidobenzoësäure,
 $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)CO_2H$.

Die Reduction der *m*-Nitro-*p*-(α)-naphthylamidobenzoësäure geschieht durch zweistündiges Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohr bei 120°. Man verdampft hierauf den Alkohol zum grössten Theil, kocht mit verdünnter Salzsäure, um den Schwefel abzuscheiden und fällt mit essigsaurem Natron. Die Amidosäure fällt hierbei in gelblichweissen Flocken aus, die sich an der Luft röthlich färben. Durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünnten Alkohol erhält man die Säure in weissen Nadeln, die sich schon beim Erhitzen auf 90° zersetzen. Der Versuch, die Kohlensäure durch Erhitzen bei vermindertem Luftdruck abzuspalten, misslang.

Die Amidosäure löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, in Wasser ist sie unlöslich.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
C ₁₇	204	73.38	73.11 pCt.
H ₁₄	14	5.04	5.23 »
N ₂	28	10.07	10.31 »
O ₂	32	11.51	— »
	278	100.00 pCt.	