

273. Frédéric Reverdin und Auguste Dresel:
Ueber einige Dinitroderivate des *p*-Aminophenols

(Eingegangen am 1. April 1905.)

Wir haben in einer früheren Mittheilung¹⁾ ein neues Dinitro-*p*-aminophenol vom Schmp. 230—231° beschrieben und uns vorbehalten, dessen Studium fortzusetzen und seine Constitution zu bestimmen; der Körper wurde durch Nitrirung und nachherige Verseifung, sowohl des Dibenzoyl- als auch des Diacetyl-Derivates des *p*-Aminophenols hergestellt.

Die Nitrirung des Dibenzoyl-*p*-aminophenols hat uns ein Dinitrodibenzoyl-*p*-aminodinitrophenol ergeben und wir haben seither festgestellt, dass die in jedem der Benzoylreste enthaltene Nitrogruppe sich darin in »*meta*«-Stellung befindet, da das fragliche Derivat bei der Verseifung ausser dem Dinitro-*p*-aminophenol noch *m*-Nitrobenzoesäure liefert. Diese Beobachtung wurde übrigens schon von Hübner²⁾ gelegentlich der Verseifung des sogenannten *m*-Mononitrobenzoyl-*p*-aminomononitrophenols gemacht, das nach uns zweifellos das oben besprochene Dinitroderivat war.

Was die Nitrirung des Diacetylderivates anbelangt, so fügen wir noch hinzu, dass sie durch Eintragen von einem Theil dieses Productes in 5 Raumtheile Salpetersäure von der Dichte 1.52 bei Erhaltung der Temperatur auf -10° vorgenommen wurde.

Das unter diesen Bedingungen sich bildende Dinitro-diacetyl-*p*-aminophenol, $C_8H_2(NO_2)_2(O.C_2H_3O).NH.C_2H_3O$, ist noch nicht beschrieben worden; es krystallisirt aus verdünnter Essigsäure oder aus Alkohol, nachdem man die Lösungen einige Zeit mit Thierkohle gekocht hat, in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 223—224°.

0.1510 g Sbst.: 20.6 ccm N (19° , 735 mm).

$C_{10}H_9O_7N_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 15.15.

Es ist leicht löslich in Essigsäure und Aceton, ziemlich löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroin und heissem Wasser.

Dieses Derivat wird leicht und vollständig sowohl durch verdünnte und concentrirte Schwefelsäure, als auch durch Chlorwasserstoffsäure verseift, wobei es das Dinitroaminophenol vom Schmp. 230—231° ergibt; dasselbe krystallisirt je nach der Concentration der Lösungsmittel in zwei Modificationen; aus concentrirter Lösung setzt es sich in Form von glänzenden Blättchen mit grünem, metallischem Schimmer ab; aus verdünnter Lösung in langen, rothen Nadeln, ebenfalls grünlich schimmernd. Es sublimirt unzersetzt gegen 150° . In Natronlauge, Ammoniak und

¹⁾ Diese Berichte 37, 4452—4456 [1905]. ²⁾ Ann. d. Chem. 210, 380.

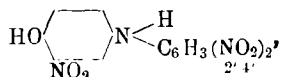
Sodalösung löst es sich mit einer schönen, blauvioletten Farbe auf, die nach Verlauf von einiger Zeit in roth und endlich in braun übergeht.

Kocht man obiges Dinitro-diacetyl-*p*-aminophenol mit Sodalösung, so findet eine theilweise Verseifung statt, und man erhält das Dinitro-*p*-acetyl-amino-phenol, $C_6H_2(NO_2)_2(OH).NH.C_2H_3O$, Schmp. 182° , welches bereits in unserer früheren Mittheilung beschrieben und durch mässige Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dinitroaminophenol erhalten wurde.

Letzterer Körper wird durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure leicht verseift, wobei sich das Dinitroaminophenol nach kurzer Zeit in krystallinischer Form absetzt; verlängert man jedoch die Einwirkung der Säure, so löst es sich plötzlich unter Bildung einer farblosen Lösung, die ölige Zersetzungsproducte abscheidet.

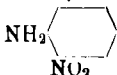
Erhitzt man das Dinitroaminophenol mit einer alkoholischen Lösung von Chlordinitrobenzol, $C_6H_3(Cl)(NO_2)(NO_2)$ (= 1:2:4), so findet nicht an der Amino-, sondern an der Hydroxyl-Gruppe eine Condensation statt, und man erhält den Dinitrophenyläther des Dinitro-amino-phenols, $C_6H_3(NO_2)_2.O.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. Demzufolge und in Berücksichtigung früherer Erfahrungen konnte man annehmen, dass eine der Nitrogruppen des Dinitroaminophenols, wenn nicht beide, sich zur Aminogruppe in ortho-Stellung befinden würde. Thatsächlich haben wir vorher¹⁾ für die Chloraminophenole, $C_6H_3(OH)(Cl)(NH_2)$ (= 1:2:4), und (= 1:3:4), festgestellt, dass das erste sich mit dem Chlordinitrobenzol an der Aminogruppe, das letztere hingegen sich vorzugsweise an der Hydroxylgruppe condensirt. Andererseits weiss man ferner, dass das Nitroaminophenol, $C_6H_3(OH)(NO_2)(NH_2)$ (= 1:2:4), sich an der Aminogruppe condensirt nach dem deutschen Patent No. 107971 von Kalle & Co. vom 17. März 1899, während nach unseren Erfahrungen sein Isomeres 1:3:4 unter den gleichen Bedingungen einen Dinitrophenyläther bildet.

Da unseres Wissens diese beiden letzten Condensationsproducte noch nicht beschrieben wurden, so fügen wir hinzu, dass das erstere, das von Kalle & Co. patentirte Trinitro-oxy-diphenylamin,



in orangegelben Blättchen vom Schmp. $232-233^\circ$ krystallisirt. Es ist ziemlich löslich in Alkohol und Benzol in der Hitze, leicht löslich in Aceton und Eisessig; sein Natriumsalz stellt kleine, braungelbe, leicht lösliche Krystalle vor, sein Acetylderivat citronengelbe Prismen vom Schmp. $167-168^\circ$, löslich in Eisessig, wenig löslich in kochendem Alkohol.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3262 [1903]; 37, 1516 [1904].

Was das zweite, nämlich den Dinitrophenyläther des Nitro-aminophenols (OH:NO₂:NH₂ = 1:3:4), NH_2  O.C₆H₃(NO₂)₂,^{2'4'} anbelangt, so

krystallisirt er aus Alkohol in grünlich gelben Blättchen vom Schmp. 188° und entspricht wohl seinen Eigenschaften gemäss einem Aether.

0.1488 g Stbst.: 23.7 ccm N (20°, 731 mm).


C₁₂H₈O₇N₄. Ber. N 17.50. Gef. N 17.51.

Um auf das Dinitroaminphenol vom Schmp. 230—231°, dessen Constitution wir zu bestimmen suchten, zurückzukommen, so liefert es, wie bereits erwähnt, durch Condensation mit dem Chlordinitrobenzol einen Dinitrophenyläther, der in Wasser und in Sodalösung unlöslich ist und aus Eisessig oder Aceton in schönen, citronengelben Nadeln vom Schmp. 225—226° krystallisirt; wenig löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin.

0.1481 g Stbst.: 25.8 ccm N (19°, 736 mm).

C₁₂H₇O₉N₅. Ber. N 19.17. Gef. N 19.38.

Dieser Aether entspricht, wie dies aus der Bestimmung der Constitution des Dinitroaminphenols, von der wir später sprechen werden,

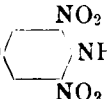
hervorgeht, der Formel NH_2  O.C₆H₃(NO₂)₂.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid allein wird er nicht acetylirt, wohl aber, wenn man ihn einen Augenblick auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Man erhält so ein vollständig weisses Acetylderivat, welches aus Eisessig in schönen weissen, in Alkohol wenig löslichen Nadeln krystallisirt, die bei 238° unter Zersetzung schmelzen und der Formel, C₆H₃(NO₂)₂.O.C₆H₂(NO₂)₂.NH.C₂H₃O, entsprechen.

0.1263 g Stbst.: 19.7 ccm N (18°, 732 mm).

C₁₄H₃O₁₀N₅. Ber. N 17.19. Gef. N 17.33.

Obgleich die Bildung dieses Aethers die Annahme zuliess, dass

das neue Dinitroaminphenol der Constitutionsformel HO  NH₂,
entspräche, wollten wir dies dennoch auf eine bestimmtere Weise durch die gewöhnliche Methode, d. h. durch die Umformung dieses Derivates in das Dinitrophenol, begründen.

Das fragliche Dinitro-*p*-aminophenol ist ziemlich schwer diazotirbar; man erreicht es dennoch, indem man 1 Theil des Productes in 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure auflöst und in das gut abgekühlte Gemisch unter fortwährendem Umrühren fein gepulvertes Natriumnitrit im

Das fragliche Dinitro-*p*-aminophenol ist ziemlich schwer diazotirbar; man erreicht es dennoch, indem man 1 Theil des Productes in 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure auflöst und in das gut abgekühlte Gemisch unter fortwährendem Umrühren fein gepulvertes Natriumnitrit im

Ueberschuss einträgt; giesst man dieses Gemisch nach einer gewissen Zeit auf Eis, so fällt ein rother Niederschlag des unveränderten Dinitroaminophenols aus. Wird nun derselbe unter fortgesetztem Kühlen einer mehrstündigen Turbinirung unterworfen, so verwandelt er sich endlich in einen orangegelben, krystallinischen Niederschlag des Diazokörpers, welchen man filtrirt, wäscht und im Exsiccator trocknet. Man muss ein Trocknen dieses Productes selbst auf dem Wasserbade vermeiden, da es sich heftig zersetzt. Indem man es während mehrerer Stunden mit absolutem Alkohol kocht, erhält man ein Dinitrophenol vom Schmp. 122°.

0.1255 g Subst.: 17.4 ccm N (20°, 738 mm).

$C_6H_4O_5N_2$. Ber. N 15.22. Gef. N 15.39.

Dieses bereits von Lobry de Bruyn¹⁾ beschriebene Derivat

entspricht der Constitutionsformel $HO \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array}$, woraus folgt, dass die

für das neue Dinitroaminophenol angegebene Constitution richtig ist.

Curtis C. Howard²⁾ hat vor einigen Jahren durch Nitrirung der Acetaminophenoxyessigsäure ein Dinitroderivat dargestellt, welches er erfolglos mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu verseifen versucht hat, und dem er als nach seinen Forschungen am

meisten wahrscheinlich die Formel $COOH \cdot CH_2 \cdot O \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array} NH \cdot C_2H_5O$

zuschreibt.

Wir haben nun diese Arbeit wiederholt, um die Verseifung mit Schwefelsäure zu versuchen und festzustellen, ob man es nicht vielmehr mit einem Derivat des Dinitroaminophenols vom Schmp. 230—231° zu thun hatte. Die theilweise Verseifung obigen Körpers gelang uns wohl, entweder durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf freier Flamme oder mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, jedoch misslang uns die vollständige Verseifung.

Die Dinitro-acetaminophenoxyessigsäure, dargestellt nach den Angaben von C. C. Howard, wurde durch Umwandlung in ihr Baryumsalz gereinigt, welches in schwachgelben, schönen Nadeln krystallisirt.

Diese Säure giebt durch Verseifung mittels Schwefelsäure die Dinitro-amino-phenoxyessigsäure, $C_6H_2(NO_2)_2(O \cdot CH_2 \cdot COOH) \cdot NH_2$, welche aus verdünntem Aceton oder Wasser in schönen, sechs-

¹⁾ Siehe Beilstein's Handbuch Bd. II, S. 686.

²⁾ Diese Berichte 30, 545, 2103 [1897].

seitig prismatischen Nadeln und aus Eisessig in kleinen, rothen Prismen krystallisirt, welche bei 190° sich zu zersetzen beginnen, um vollständig bei 204—205° zu schmelzen.

0.1254 g Sbst.: 18.4 ccm N (15°, 738 mm). — 0.1163 g Sbst.: 17 ccm N (18°, 736 mm).

$C_8H_7O_7N_3$. Ber. N 16.34. Gef. N 16.63, 16.43.

Die Säure sublimirt nicht, ist leicht löslich in Essigsäure, Alkohol und Aceton, ziemlich löslich in Wasser, wenig löslich in Benzol und unlöslich in Ligroin. Alkalien lösen sie mit gelbbrauner Färbung; sie giebt ein in rothen, glänzenden Blättchen krystallisirendes Natriumsalz. Auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid unter Hinzufügung einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhitzt, geht sie wieder in das bei 204—205° schmelzende acetylrte Dinitroderivat zurück. Es ist uns nicht gelungen, die Dinitroaminophenoxyessigsäure mit Chlordinitrobenzol zu condensiren, was die Annahme gestattet, dass mindestens eine der Nitrogruppen zur Aminogruppe sich in »Ortho«-Stellung befindet; aber da wir andererseits weder die vollständige Verseifung erreichten, noch sie vom Dinitroaminophenol vom Schmp. 230—231° ausgehend darstellen konnten so ist ihre Constitution bis jetzt nicht genau festgestellt worden. Ausser dem neuen Dinitro-*p*-aminophenol kennt man von Dinitroderivaten des *p*-Aminophenols nur die von Dabney¹⁾ dargestellte Isopikraminsäure, welcher der Ver-

fasser die Constitution $HO \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array} NH_2$ giebt. Es muss bemerkt werden,

dass das in »Beilstein's Handbuch« Bd. II, S. 735 als ihr Methyläther angegebene Derivat nach den Forschungen von Meldola²⁾ nicht obiger Formel entspricht, wohl aber $CH_3O \begin{array}{c} \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O}_2N \quad NO_2 \end{array} NH_2$ constituirt ist.

Wenn nach den Forschungen von Dabney die Stellung der einen Nitrogruppe durch die Bildungsweise des Dinitroderivates wohlbegründet ist, so ist dies mit derjenigen der zweiten Nitrogruppe nicht der Fall.

Es erschien uns demnach interessant, die Richtigkeit der von Dabney angegebenen Zusammensetzung zu bewahrheiten. Während wir diese Untersuchungen anstellten, erhielten wir Kenntniss von einem Patent³⁾ betreffend die Herstellung eines Nitroaminoacetyl-*p*-aminophenols ausgehend von einem Dinitroaminophenol, dem, jedoch ohne

¹⁾ Amer. chem. Journ. 5, 33.

²⁾ Chem. Soc. 81, 988.

³⁾ Brevet français No. 339142 vom 2. Nov. 1903, Leop. Cassella & Co.

Angabe der Beweise, die von Dabney für die Isopikraminsäure angegebene Constitutionsformel zugeschrieben wurde.

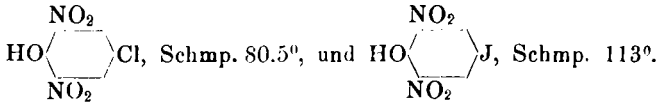
Indem wir die Darstellung des fraglichen Dinitroderivates, die darin besteht, das Acetyl-*p*-aminophenol in schwefelsaurer Lösung bei niedriger Temperatur mit einem Gemisch von Salpetersäure von 60 pCt. und Schwefelsäure zu nitriren (nach uns ist es vortheilhafter, eine concentrirtere Salpetersäure anzuwenden), wiederholten, haben wir nach Verseifung mittels Chlorwasserstoffsäure in der Hitze und Reinigung ein Dinitroaminophenol erhalten, welches nach seinen Eigenschaften wohl der Isopikraminsäure entspricht.

Das Diazoderivat dieser Säure, auf die gleiche Art wie das ihrer Isomeren hergestellt, ist sehr explosiv; es zersetzt sich heftig beim Erwärmen und muss im Exsiccator getrocknet werden. Es lässt sich hingegen bedeutend schwieriger mit absolutem Alkohol zersetzen, als sein Isomeres; um dahin zu gelangen, muss man es sehr lange mit einer grossen Menge absoluten Alkohols kochen. Nachdem der Alkohol abdestillirt ist, krystallisirt der Rückstand aus Wasser in blasse-

gelben Nadeln vom Schmp. 64°, dem 2,6-Dinitrophenol¹⁾, $\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{array}$,

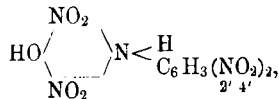
entsprechend.

Wir haben dasselbe Diazoproduct nach der bekannten Methode in Chlordinitrophenol und Joddinitrophenol umgewandelt und erhielten ihren Eigenschaften entsprechend die Derivate



Die Isopikraminsäure hat demnach wohl die angegebene²⁾ Constitution.

Nach dieser Zusammensetzung könnte man annehmen, dass es sich leicht mit dem Chlordinitrobenzol condensiren würde unter Bildung eines Oxy-tetranitrodiphenylamins von der Formel:



und da der Eine von uns und Delétra³⁾ früher ein Dinitroderivat des *p*-Oxy-

¹⁾ Beilstein, Handbuch Bd. II, S. 686.

²⁾ Diese letzten Versuche, sowie die von der Ueberführung des neuen Dinitroaminophenols in Diazoderivate handelnden, wurden im Verein mit Hrn. C. Rocchi ausgeführt, dem wir auch an dieser Stelle für seine Liebesswürdigkeit bestens danken.

³⁾ Diese Berichte 37, 1727—1732 [1904].

o',p'-dinitrodiphenylamins, hergestellt durch Nitrirung und nachherige Verseifung des *p*-Acetoxy-*o',p'*-dinitrodiphenylamins, beschrieben haben, so waren wir begierig zu wissen, ob das so erhaltene Derivat damit identisch sei oder nicht. Das Chlordinitrobenzol condensirt sich in der That leicht mit Isopikraminsäure in alkoholischer Lösung und bei Gegenwart von Natriumacetat, aber das sich ergebende Oxytetranitrodiphenylamin ist von dem vorhin beschriebenen Derivat gänzlich verschieden.

Sein Natriumsalz krystallisirt sehr gut in röthlichbraunen Nadeln, und das freie Hydroxylderivat bildet ein gelbes, bei 236° schmelzendes Pulver, welches schwache Neigung zum Krystallisiren zeigt, da es auch in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich ist.

Sein Acetylderivat krystallisirt in hübschen, gelben Nadeln vom Schmp. 210°. Erinnert sei noch daran, dass das früher beschriebene Oxytetranitrodiphenylamin bei 225° schmolz und sein Acetylderivat bei 161°, dass es ausserdem in Aceton leicht löslich war; es hat folglich eine andere Constitution.

274. Eduard Buchner und Wilhelm Wedemann: Gebromte Cyclopropan-dicarbonensäuren.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule in Berlin.]

(Eingegangen am 27. März 1905.)

Auf Trimethylen wirkt Brom bei gewöhnlicher Temperatur im zerstreuten Tageslicht langsam, rascher im directen Sonnenlicht unter Addition und Ringspaltung ein, wobei 1.3-Dibrompropan (das sogenannte Trimethylenbromid) entsteht¹⁾. Auch bei der Trimethylenmonocarbonensäure tritt nach N. M. Kishner²⁾ durch Brom Aufspaltung des Ringes ein, während die Darstellung gebromter Cyclopropanabkömmlinge nicht gelang, wahrscheinlich wegen der Unbeständigkeit des Ausgangsmaterials gegen Bromwasserstoff, der bei partieller Substitution entsteht. Ferner nimmt die 1.1-Trimethyldicarbonensäure Brom in Chloroformlösung zwar bei gewöhnlicher Temperatur schwierig³⁾, sehr leicht aber bei 60—70° auf⁴⁾, wobei ohne Zweifel Sprengung des Ringes eintritt, was bei der geringen Beständigkeit der unsymmetrisch mit zwei Carboxylen an einem Ringkohlen-

¹⁾ A. Freund, Journ. für prakt. Chem. [2] 26, 370 [1882]; Gustavson, ebenda [2] 36, 302 [1887].

²⁾ Referat s. Chemiker-Zeitung 27, 1256 [1903]. Vergl. auch W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. 47, 816 [1885].

³⁾ W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. 47, 811 [1885].

⁴⁾ Fittig und Röder, Ann. d. Chem. 227, 18 [1885].