

12. E. Noelting und C. Gachot: Ueber die *vic.* Amino-isophthalsäure.

(Eingegangen am 22. December 1905.)

Bei Gelegenheit von Untersuchungen über beizenziehende Azofarbstoffe aus Aminocarbonsäuren haben wir auch die *vic.* Aminoisophthalsäure in Betracht gezogen, deren Darstellung und Eigenschaften im Folgenden beschrieben werden sollen.

Man erhält sie entweder aus dem *vic. m.*-Nitroxylol oder aus dem acetylierten *vic. m.*-Xylidin durch Oxydation.

a) Darstellung aus *vic.* Nitroxylol: Durch Kochen des Nitroxylols mit dem sechsfachen Gewichte Salpetersäure von 1.40 erhält man die *vic.* Nitro-*o*-toluylsäure in mangelhafter Ausbeute, denn daneben entstehen in grosser Menge *vic.* Dinitroxylol und ein in Ammoniak löslicher Körper, der sich leicht in einen Aldehyd verwandelt und wahrscheinlich $C_6H_3(CH_3)(NO_2).CH_2.NO_2$ ist. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt die Nitrotoluylsäure bei 217.5—218°; in Wasser ist sie schwer, in Alkohol leicht löslich.

$C_8H_7NO_4$. Ber. C 53.04, H 3.87.

Gef. » 52.89, » 4.19.

Die Gegenwart einer Carboxylgruppe wurde auch durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -*n.* Natron bestätigt. Permanganat in alkalischer Lösung führt sie in Nitroisophthalsäure über.

Weit besser aber erhält man diese durch directe Oxydation des Nitroxylols mit Permanganat (40 g in ca. 1 L Wasser auf 10 g) bei Gegenwart von Magnesiumsulfat. Wenn man bei Siedehitze unter Rückfluss arbeitet und vollkommene Mischung durch ein gutes Rührwerk bewerkstelligt, ist die Ausbeute fast quantitativ. Die Analyse ergab jedoch einen Mehrgehalt an Kohlenstoff (46.3 pCt. statt 45.5), was auf die Gegenwart kleiner Mengen Nitrotoluylsäure hinwies. Die Reinigung wurde über dem Methylester bewerkstelligt.

Nitroisophthalsäure beginnt bei 287° sich zu bräunen, ist aber selbst bei 300° noch nicht völlig geschmolzen. Schöne, weisse Nadeln, schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich.

$C_8H_5NO_6$. Ber. C 45.50, H 2.37.

Gef. » 45.73, » 2.40.

Das Baryumsalz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich. Durch Zusatz von Alkohol zu der concentrirten, wässrigen Lösung entsteht zunächst ein Niederschlag, der durch etwas mehr Alkohol wieder gelöst und endlich durch einen grösseren Alkoholzusatz wieder ausgefällt wird. Das so erhaltene Salz ist wasserfrei.

$C_8H_3NO_6Ba$. Ber. Ba 39.6. Gef. Ba 39.2.

Der Dimethylester wird entweder aus der Säure mit Methylalkohol und Salzsäure, oder aus der alkalischen Lösung derselben durch Schütteln mit Dimethylsulfat erhalten. Glänzende, weisse Schuppen, Schmp. 129—130°, aus Alkohol. Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt, indem wahrscheinlich partielle Verseifung eintritt.

$C_{10}H_9NO_6$. Ber. C 50.21, H 3.76.

Gef. » 50.15, » 3.86.

Die Reduction zur Amido-isophtalsäure wurde mit Zinn und concentrirter Salzsäure ausgeführt. Aus der stark sauren Lösung wird durch Zusatz von etwas Wasser ein Chlorhydrat in schönen, weissen Nadeln gefällt. Dasselbe ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht, in Aether etwas löslich. Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, zeigt es einen Chlorgehalt, der ungefähr 2 Mol. Amidosäure auf 1 Mol. Salzsäure entspricht. Beim Liegen an der Luft und besonders im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht Salzsäure, und die weissen Nadeln nehmen die gelbe Farbe der freien Amidosäure an. Letztere erhält man leicht rein durch Lösen des Chlorhydrates in Alkali und Ausfällen mit verdünnter Salzsäure. Aus Alkohol krystallisirt sie in schönen, gelben Blättchen, die oberhalb 260° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser.

$C_8H_7NO_4$. Ber. C 53.04, H 3.87.

Gef. » 53.33, » 4.17.

Auf Zusatz von Kupferacetat zu der alkoholischen Lösung scheidet sich ein grüner, unlöslicher Niederschlag ab, der nach dem Trocknen bei 115° 26.64 pCt. Cu enthält.

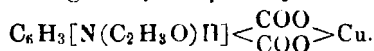
$C_8H_5NO_4Cu$. Ber. Cu 26.19.

Durch Waschen mit Wasser wird er hellgelbgrün; dasselbe Salz bildet sich auch bei Gegenwart von Wasser. Bei 119° verliert es Wasser, wird dunkelgrün und entspricht der Formel $2C_8H_5NO_4Cu + CuO$

Ber. Cu 33.8. Gef. Cu 33.07.

6. Darstellung aus Acet-*vic.-m.*-xylylidin. Die Oxydation wird in ähnlicher Weise wie beim Nitroxyloxyd ausgeführt. Aus der eingeeengten Lösung fällt durch Salzsäure die Acetamido-isophtalsäure aus, die aus verdünntem Alkohol in langen, feinen, weissen Nadeln krystallisirt. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser. In concentrirter Salzsäure löst sie sich zunächst auf, bei längerem Kochen scheidet sich das Chlorhydrat der entacetylrten Säure aus.

Beim Titriren mit Natronlauge, mit Methylorange als Indicator, nimmt die Säure nur 1 Mol. Natronlauge auf. Das Kupfersalz (wie bei der Amidosäure dargestellt) entspricht jedoch der Formel



Ber. Cu 22.32. Gef. Cu 22.21.

Je nachdem man Nitroxylol oder Xylidin zur Verfügung hat, wird man der ersten oder zweiten Darstellungsmethode den Vorzug geben.

Wie bei allen sehr schwachen Basen verlangt die Diazotirung einige Aufmerksamkeit. Sehr glatt verläuft sie, wenn man durch Entacetyliren der Acetylamidosäure erhaltenes Chlorhydrat, in Suspension wie es ist, mit der nöthigen Menge Nitrit, unter Kühlung und Rühren, behandelt. Der Niederschlag löst sich nach und nach auf, und man erhält eine vollkommen klare Lösung. Das Diazotiren in concentrirter Schwefelsäure mit Nitrosylsulfat dürfte auch anwendbar sein. Lässt man die aus 1 Mol Säure erhaltene Diazolösung in 1 Mol alkalisches Phenol einfließen und erhitzt, nachdem man zuerst eine Zeitlang kalt gerührt hat, sehr allmählich bis auf 60°, so findet die Bildung des Azofarbstoffes statt, den man nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure ausfällt, und zwar als gelblichen Niederschlag, der beim Waschen manchmal roth wird. Man digerirt ihn kalt mit concentrirter Salzsäure und krystallisirt aus siedendem Wasser, worin er in der Hitze sich ziemlich leicht löst. Er wird manchmal in rothen, spiessigen Nadeln, zuweilen auch in gelben, stark glänzenden Schuppen erhalten. Die erste Modification ist wasserhaltig und scheint auf 3 Mol. des Azofarbstoffes 2 Mol. Wasser zu enthalten, welche bei 115° entweichen.

Ber. H₂O 4.5. Gef. H₂O 4.1, 4.4.

Die gelbe Modification ist wasserfrei.

Löst man die gelbe in Wasser bei Siedehitze und lässt langsam erkalten, so erhält man die rothe. Behandelt man die rothe mit concentrirter Salzsäure, setzt Wasser hinzu und löst nun in der Hitze, so erhält man die gelbe. Erhitzt man die rothe mit concentrirter Salzsäure, so erhält man einen anderen, ebenfalls gelben Körper, der sich nicht mehr in den rothen verwandeln lässt, in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist und nicht weiter untersucht wurde. Die Analyse des bei 115° getrockneten Körpers stimmte auf



C₁₄H₁₀N₂O₅. Ber. C 58.7, H 3.5, N 9.8.

Gef. » 59.1, » 3.6, » 9.5.

Das analoge, mit *p*-Kresol erhaltene Derivat wird auch je nach Umständen in gelber oder in rother Form erhalten. Beide sind wasserfrei.

C₁₅H₁₂N₂O₅ Ber. N 9.3. Gef. N 9.6.

Es ist in Wasser schwerer löslich als das Phenolderivat. In Alkohol und Aether sind beide leicht löslich. Keine der beiden Verbindungen zeigt einen bestimmten Schmelzpunkt.

Mülhausen i/E. Chemieschule.

13. E. Noelting und E. O. Sommerhoff:

Ueber Molekularverbindungen von Nitrokörpern mit Aminen.

(Eingegangen am 22. December 1905.)

Symmetrisches Trinitro-Benzol und -Toluol besitzen, wie Paul Hepp¹⁾ zuerst gezeigt hat, die interessante Eigenschaft, mit aromatischen Aminen gefärbte Doppelverbindungen zu liefern, wenn das Gemisch der beiden Componenten in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wird.

Hepp analysirte die mit Anilin und Dimethylanilin erhaltenen Verbindungen, die je ein Molekül der beiden Substanzen erhalten, und wies qualitativ nach, dass auch *o*- und *p*-Toluidin sowie *m*-Phenylendiamin mit Trinitrobenzol in Reaction treten.

Van Romburgh²⁾ erhielt Verbindungen in den gleichen Verhältnissen mit Nitro-dimethyl-*m*-phenylendiamin, Indol, Skatol, Pyrrol, Brucin und Tetramethyldiamidobenzophenon — mit Letzterem auch eine Verbindung, die 2 Moleküle Trinitrokörper enthielt —, während Pyridin, Morphin, Chinin und Strychnin keine Additionsproducte gaben und mit Piperidin kein analysenreiner Körper isolirt werden konnte.

Sudborough³⁾ vereinigte, im Verhältniss 1:1, Trinitrobenzol mit α - und β -Naphthylamin, deren Monoäthyl- und Diäthyl-Derivaten, mit Dimethyl- α -naphthylamin und Acet- α -naphthalid.

Trinitrotoluol verbindet sich, 1:1, mit Anilin und Dimethylanilin (Hepp), mit α - und β -Naphthylamin und Aethyl- α -naphthylamin, dagegen nicht mit Acet- α -naphthalid. (Sudborough.)

Endlich haben Franz Sachs und Paul Steinert (diese Berichte 37, 1745 [1904]) eine rothe Doppelverbindung von Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd mit Trinitrotoluol erhalten.

Um zu sehen, wie weit diese Reaction sich verallgemeinern lässt, haben wir eine Reihe von Homologen und Substitutionsproducten des Anilins, sowie auch Diamine, Diphenylamine und Chinolinbasen auf

¹⁾ Hepp, Ann. d. Chem. 215, 367.

²⁾ Van Romburgh, Rec. trav. chim. Pays-Bas 16, 67.

³⁾ Sudborough, Chem. Soc. London 1901, 522. Report British Association 1902, 581.