

Es bleibt uns noch übrig zu erwähnen, dass die Lösungen der Alkalisilicate vom Typus R_4SiO_4 , R_2SiO_3 und $R_2Si_2O_5$, welche man sich weitgehend hydrolysiert denkt, die etwa in ihnen vorhandene freie Kieselsäure ausschliesslich in der α -Form enthalten. Dagegen enthält die technische Wasserglaslösung daneben auch die β -Form, denn nach der Neutralisation ist sogleich die Fällbarkeit durch Eiweiss bemerkbar.

Ebenso führt, wie bereits angedeutet, die Vereinigung des Siliciumchlorids mit kaltem Wasser zu einer Lösung, welche, soweit man in ihr hydrolytisch frei gewordene Kieselsäure annehmen darf, diese in der α -Form enthält. Nach einiger Zeit stellt sich aber (bei der Neutralisation) die Fällbarkeit durch Eiweiss und durch Natronlauge ein, und endlich kommt es zur Abscheidung gelatinöser Kieselsäure.

Die bei unseren Versuchen angewandte Natriumsilicatmasse enthielt von Verunreinigungen ein wenig Kalk, Thonerde und Eisen. Welchen Einfluss diese Verunreinigungen auf die Umwandlung der α -Säure in die β -Form haben können, ist noch durch eingehendere Versuche festzustellen.

Charlottenburg, den 19. December 1905.

22. Frederic Reverdin und Ernest Delétra: Ueber die Nitrierung des Monobenzoyl- und des Dibenzoyl-*p*-Aminophenols.

(Eingegangen am 28. December 1905.)

Nach dem französischen Patent No. 339142 vom 2. November 1903 von Leopold Casella & Co. erhält man ein Dinitroderivat aus dem *p*-Acetylaminophenol, wenn man es einer energischen Nitrierung mittels Schwefelsäure und Salpetersäure unterwirft, welches Derivat als das entsprechende des acetylierten Isopikraminsäurederivates in dem genannten Patente bezeichnet wird. Der Eine von uns und Dresel¹⁾ haben kürzlich festgestellt, dass die im Patent angegebene Formel vollkommen richtig ist.

Es schien uns interessant zu wissen, wie sich unter denselben Bedingungen das *p*-Benzoylamino-phenol verhalten würde, denn wir hatten bemerkt, dass vollkommene Zersetzung stattfindet, wenn man auf letzteres Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.50 allein und bei gewöhnlicher Temperatur wirken lässt²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1593 [1905].

²⁾ Diese Berichte 37, 4452 [1904].

Das *p*-Benzoylaminophenol, das uns als Ausgangsmaterial gedient hat, ist schon von A. W. Smith beschrieben worden¹⁾; wir haben es auf dieselbe Weise hergestellt, die in unserer früheren Arbeit angegeben ist, nämlich indem wir Benzoylchlorid auf die alkoholische Lösung des *p*-Aminophenols einwirken und das Product krystallisiren liessen.

Nitrirung des *p*-Benzoylamino-phenols, $\text{HO} \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$.

20 g des gepulverten Products wurden bei 20° in 40 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst (ein Theil verbleibt jedoch in feiner Suspension, wenn man in diesen Verhältnissen arbeitet); nachdem auf ungefähr 7° abgekühlt worden war, wurde eine Mischung von 15 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und 17 ccm concentrirter Schwefelsäure zugefügt und die Temperatur dabei auf 7–12° gehalten; bei einem anderen Versuch haben wir festgestellt, dass man dann bis auf 40° ohne jeden Nachtheil erhitzen konnte. Das Reactionsproduct wurde auf Eis gegossen, schnell filtrirt und gewaschen, dann an der Luft und auf dem Wasserbade getrocknet. Das so erhaltene Nitroderivat kann man reinigen, indem man es in das Natriumsalz überführt, welches in feinen, rothen Nadeln oder in rothen Flittern mit grünen Reflexen krystallisirt, und das Salz mit Salzsäure zersetzt.

Analysenreines Product ist durch Umkrystallisiren aus Essigsäure und dann aus Aceton erhalten worden; es stellt goldgelbe Blättchen vom Schmp. 263° dar und ist ein Dinitro-*p*-benzoylaminophenol, $\text{C}_8\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$.

0.1694 g Sbst.: 21.2 ccm N (16°, 731 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3$. Ber. N 13.86. Gef. N 14.03.

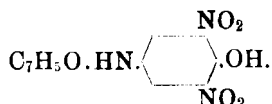
Die Verbindung ist löslich in Aceton und Essigsäure, wenig löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Wasser, sehr schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin. Sie wird weder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, noch durch einstündiges Kochen mit Salzsäure (21° Be.) verseift; dagegen wird sie leicht verseift, wenn man sie ungefähr 2 Stunden auf dem Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Das Verseifungsproduct wurde in Wasser gegossen und dann der Dampfdestillation unterworfen, um die Benzoëssäure zu entfernen. Der filtrirte Rückstand der Destillation wurde mit Baryumcarbonat behandelt, um die Schwefelsäure zu entfernen und gleichzeitig das Dinitroaminophenol in das lösliche Baryumsalz überzuführen. Durch Concentriren der filtrirten Flüssigkeit und Neutralisiren mittels Salzsäure erhielt man goldbraune Krystalle, die alle Eigenschaften und Reactionen der Isopikraminsäure zeigten. Sie schmolzen bei 170°, waren in Wasser mit der charakteristischen rothen Farbe dieser

¹⁾ Diese Berichte 24, 4042 [1891].

Säure löslich und gaben durch Condensation mit Chlordinitrobenzol die Verbindung vom Schmp. 236°, welche der Eine von uns und Dresel in der oben citirten Arbeit beschrieben haben.

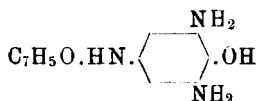
Ihr Acetylderivat bildet gelbbraune Nadeln oder braune Prismen, Schmp. 180°; es ist leicht löslich, selbst in der Kälte, in Essigsäure und Aceton, löslich in Alkohol und Wasser, wenig löslich in Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

Das Dinitro-*p*-benzoylaminophenol, welches wir gewonnen haben, entspricht also der Formel



Die Versuche der theilweisen und vollkommenen Reduction dieses Körpers haben uns zu keinem interessanten Resultat geführt.

Was die vollkommene Reduction betrifft, so hatten wir gehofft, durch sie das Derivat



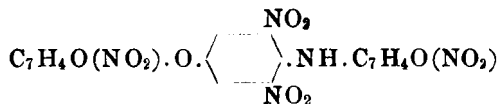
zu erhalten, indem wir zu diesem Zweck Zinn und Salzsäure anwendeten, da wir festgestellt hatten, dass man das entsprechende Nitroderivat eine Stunde lang mit Salzsäure kochen kann, ohne es zu verseifen (sodass wir also Verseifung nicht befürchteten). Aber im vorliegenden Fall hat gleichzeitig Reduction und Verseifung stattgefunden, und wir haben Benzoesäure und Triamino-phenol erhalten.

In einer früheren Veröffentlichung haben wir festgestellt, dass schon bei 30—35° Zersetzung stattfindet, wenn man versucht, Monobenzoyl-*p*-aminophenol mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.50) allein, ohne Abkühlung zu nitriren. Seitdem haben wir beobachtet, dass keinerlei Zersetzung eintritt, wenn man mit Salpetersäure vom selben spec. Gewicht, aber bei einer Temperatur von — 10 bis 0° arbeitet. In diesem Falle entsteht das Dinitroderivat, von dem oben die Rede war. Wenn man endlich Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 anwendet, kann man das Benzoylaminophenol zwischen 20° und 26° zu demselben Product nitriren.

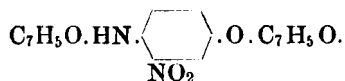
Nitrirung des Dibenzoyl-*p*-aminophenols.

Nach früheren, von dem Einen von uns und Dresel ausgeführten Untersuchungen bildet sich aus dem Dibenzoyl-*p*-aminophenol durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 allein, wenn man am Schluss der Reaction die Temperatur bis auf 60° steigen lässt, hauptsächlich

ein Dinitrodibenzoyl-*p*-aminodinitrophenol (Schmp. 229°), entsprechend der Formel



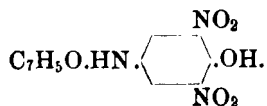
und, wenn man in der Kälte mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.48 arbeitet, ein Dibenzoyl-*p*-aminonitrophenol (Schmp. 147°) von der Formel



Man sieht also, dass bei energischer Reaction in jeden Benzoylrest eine Nitrogruppe eintritt, und dass ausserdem die in den Benzolkern eintretenden Nitrogruppen nach einer anderen Stelle orientirt werden, als bei der Nitrirung von Monobenzoyl-*p*-aminophenol.

Wir haben uns gefragt, woher dieser Unterschied in der Orientirung der Nitrogruppen kommen könne, und haben das Studium der Nitrirung des Dibenzoyl-*p*-aminophenols wieder aufgenommen, indem wir aber die Versuchsbedingungen variierten.

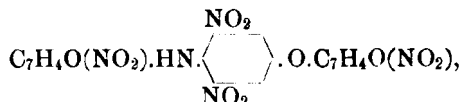
Bei einem ersten Versuche wurde das Dibenzoyl-*p*-aminophenol in concentrirter Schwefelsäure zwischen 10° und 15° gelöst und dazu eine Mischung von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 mit concentrirter Schwefelsäure in denselben Verhältnissen zugefügt, wie sie oben für die Nitrirung des Monobenzoyl-*p*-aminophenols angegeben sind. Während des Zufügens wurde die Temperatur auf 7–14° gehalten, später auf 60° erhöht. Auf diesem Wege hat man, obgleich schon Zersetzung begann, als Hauptproduct das schon bekannte Monobenzoyl-*p*-aminodinitrophenol (Schmp. 263°) gewonnen; die Nitrogruppen befinden sich darin in 2.6-Stellung:



Auch wenn man nach Zufügen der Mischung von Schwefel- und Salpeter-Säure nicht erhitzt, erhält man dasselbe Resultat.

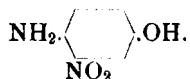
Es geht also eine Abspaltung der Benzoylgruppe am Hydroxyl vor sich; wir haben auch im Reactionsproduct Benzoëssäure gefunden. So konnte festgestellt werden, dass das Dibenzoyl-*p*-aminophenol am Hydroxyl schon in der Kälte durch concentrirte Schwefelsäure schnell verseift wird, sodass die Nitrirung des Dibenzoylaminophenols unter den genannten Bedingungen thatsächlich der Nitrirung des Monobenzoylaminophenols entspricht.

Um diese Beobachtung in irgend einer Weise zu controlliren, haben wir die Nitrirung des Dibenzoyl-*p*-aminophenols in Gegenwart von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid oder Eisessig untersucht; wir nahmen an, dass unter diesen Umständen die Verseifung verhindert werden, oder dass, wenn das Benzyl abgespalten würde, es durch Acetyl ersetzt werden würde, sodass man Dinitrodibenzoyl-*p*-aminodinitrophenol (Schmp. 229°) von der Formel



oder ein entsprechendes Acetylbenzoylderivat erhalten müsste. Die Erfahrung hat die erste Annahme bestätigt, doch so, dass verschiedene Resultate zu verzeichnen waren, je nachdem man Essigsäureanhydrid oder Eisessig verwendete.

Wenn wir Dibenzoyl-*p*-aminophenol in Essigsäureanhydrid suspendirten, dann Schwefelsäure zufügten und endlich zur Lösung zwischen 6° und 11° die Mischung von Schwefel- und Salpeter-Säure gaben, bekamen wir Dinitrodibenzoyl-*p*-aminodinitrophenol (Schmp. 229°), während sich mit Eisessig, selbst beim Erhitzen bis auf 60° als Hauptproduct Dibenzoyl-*m*-nitroaminophenol (Schmp. 147°) bildete. Letzteres krystallisirt in gelben, verfilzten Nadeln. In einer früheren Veröffentlichung haben wir schon von diesem Körper gesprochen; er ist in allen Lösungsmitteln, ausgenommen Aether und Ligroin, leicht löslich (in diesen wenig löslich). Durch Verseifung giebt er *m*-Nitro-*p*-aminophenol, Schmp. 154°.



Aus diesen Beobachtungen geht also hervor, dass es augenscheinlich die Anwesenheit des Benzoyls am Hydroxyl ist, welche die Nitrogruppen in die Stellungen 3.5 orientirt, viel mehr jedenfalls als alle anderen Umstände, wie z. B. die Temperatur oder die Gegenwart von Schwefelsäure.

Wir behalten uns vor, die Nitrirungsversuche in dieser Richtung zunächst mit anderen Derivaten des Aminophenols fortzusetzen.