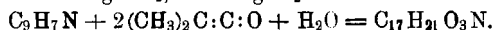
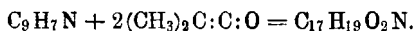


tertiäres Stickstoffatom haben, wie Chinolin, Pyridin anzulagern. Mit Chinon entsteht ein farbloses Product vom Schmp. $104\frac{1}{2}^{\circ}$, das leicht wieder Chinon abspaltet. Genauer untersucht wurde bis jetzt das Chinolin-Anlagerungsproduct. Beim Zusatz von 1 Mol. Chinolin zu der Ketenlösung und nachherigem Schütteln mit verdünnter Salzsäure entsteht eine feste, stickstoffhaltige Säure neben wenig anderen neutralen Producten. Diese schmolz, aus Benzol + Ligroin umkrystallisirt, bei $152-153^{\circ}$. Beim Erhitzen spaltet sie Chinolin ab. Beim kurzen Kochen mit verdünnter Salzsäure ist sie beständig; mit concentrirter Salzsäure längere Zeit gekocht, wird sie in Chinolin und Isobuttersäure gespalten. Nach der Analyse ist sie aufzufassen als ein Anlagerungsproduct von 2 Mol. Dimethylketen an 1 Mol. Chinolin unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser¹⁾. Ueber ihre Constitution lässt sich noch nichts sagen.

0.2227 g Sbst.: 9.5 ccm N (8° , 752 mm). — 0.2113 g Sbst.: 9 ccm N (14° , 750 mm). — 0.1890 g Sbst.: 0.4939 g CO_2 , 0.1270 g H_2O . — 0.1780 g Sbst.: 0.4632 g CO_2 , 0.1169 g H_2O .



Ber. N 4.90, C 71.03, H 7.37.



Ber. N 5.22, C 75.78, H 7.11.

Gef. • 5.10, 4.95, » 71.27, 70.97, » 7.47, 7.30.

Die Untersuchung weiterer Anlagerungsproducte des Dimethylketens, sowie anderer Ketene behalten wir uns vor.

Chem. Laborat. der Universität Strassburg. 23. Februar 1906.

140. Frédéric Reverdin und Ernest Delétra:

Ueber den Methylester der Amino-*p*-dimethylamino-benzoësäure.

(Eingegangen am 23. Februar 1906)

Wir hatten uns vorgenommen, ein Aminoderivat der *p*-Dimethylaminobenzoësäure herzustellen, um die Azofarbstoffe, welche man aus diesem erhalten könnte, zu untersuchen. Aber da die Nitrierung der Säure selbst nicht zum Ziele zu führen schien, haben wir es vorgezogen, zunächst vom Methylester dieser Säure auszugehen.

¹⁾ Beim Diphenylketen wurden Anlagerungsproducte mit Pyridin und Chinolin festgestellt. Das Chinolinproduct hat die Zusammensetzung: 1 Keten + 1 Chinolin. Die analogen Producte dürften auch zu erhalten sein, wenn man dem Diphenylsäurechlorid durch tertiäre Basen Salzsäure entzieht, indem sich die Base dann an das Keten schon bei dessen Bildung anlagert.

Dieser Ester $C_6H_4[N(CH_3)_2]^{(1)}.COOCH_3^{(4)}$, welcher schon beschrieben worden ist¹⁾, wird leicht und in guter Ausbeute erhalten, wenn man den Angaben Bischoff's folgt, nämlich durch mehrstündiges Erhitzen der *p*-Dimethylaminobenzoësäure mit etwas mehr als der theoretischen Menge Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

Dieser Ester ist sehr leicht zu nitriren. Wir haben zu diesem Zwecke allmählich 36 g desselben in 44 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 eingetragen, wobei wir jedes Mal mit dem weiteren Zufügen warteten, bis die Substanz vollkommen gelöst war. Die Temperatur, welche im Anfang zwischen 8° und 12° gehalten wurde, kann gegen Ende der Reaction ohne Nachtheil auf 16—18° steigen. Der Ester löst sich vollständig; nachdem man das Product der Einwirkung in Eiswasser gegossen hat, filtrirt man, wäscht und trocknet. Es werden 43 g rohen Productes, das bei 67—68° schmilzt, erhalten.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure, dann aus verdünntem Alkohol stellt es sich in Form gelber Blättchen vom Schmp. 71.5° dar.

Diese Verbindung, ein Mononitroderivat, $C_6H_3[N(CH_3)_2]^{(1)}.COOCH_3^{(4)}.NO_2$, ist sehr leicht löslich in Essigsäure, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Ligroïn und wenig löslich in Wasser.

0.1552 g Sbst.: 17.5 ccm N (17°, 721 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.40.

Durch Reduction mittels Zinn und Salzsäure giebt dieser Nitro-körper (nach dem Entfernen des Zinns) das Chlorhydrat des entsprechenden Aminoderivates, welches in schönen, weissen Blättchen krystallisirt. Schmp. 228°. Das Zinndoppelsalz krystallisirt sehr gut aus heissem Wasser. Die Base selbst ist leicht löslich; sie kann aber nicht durch Extraction mit Aether aus den Lösungen gewonnen werden und ist auch nicht mit Wasserdampf flüchtig. Wir konnten sie erhalten, indem wir das salzsaure Salz in kochendem Wasser lösten, die durch Natriumcarbonat genau neutralisirte Lösung zur Trockne abdampften und den Rückstand in absolutem Alkohol aufnehmen. So gewonnen, zeigte sie sich als grau-weisses Pulver, welches leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, wenig löslich in Aceton war und sich an der Luft als unbeständig erwies.

Das Acetylderivat der Base wurde durch einstündiges Kochen des Chlorhydrats mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und durch

¹⁾ Diese Berichte 22, 343 [1889].

darauf folgendes Krystallisirenlassen aus Wasser gewonnen; sein Schmelzpunkt liegt bei 232°.

0.1920 g Sbst.: 22.6 ccm N (24°, 724 mm).

$C_{12}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 11.87. Gef. N 12.55.

Es ist löslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und Alkohol, löslich in Aceton und Chloroform, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin und Aether. Durch Säuren wird es leicht verseift.

Das entsprechende Pikrat wird in gelben Krystallen erhalten, welche beim Erhitzen heftig verpuffen.

Der

Methylester der Amino-*p*-dimethylamino-benzoësäure,
 $C_6H_3[N(CH_3)_2](COOCH_3).NH_2$,

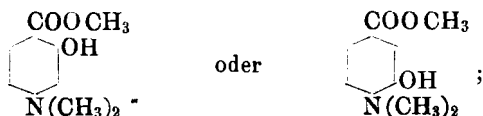
condensirt sich leicht mit Chlordinitrobenzol, um ein Product zu liefern, das aus Aceton in braunrothen Nadeln oder in rothen Prismen krystallisirt, welche bei 253–254° unter Zersetzung schmelzen. Dieses Condensationsproduct ist in organischen Lösungsmitteln und in Wasser schwer löslich, sehr schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin.

Der Ester, welcher den Gegenstand dieser Untersuchungen bildet, diazotirt sich sehr leicht durch die gewöhnliche Methode; aber die durch verschiedene Kuppelungen erhaltenen Azofarbstoffe sind wenig wasch- und seifen-echt, sie verändern ihre Nuancen leicht und besitzen kein praktisches Interesse.

Indem wir das Diazoderivat durch die Methode, welche in der Patentanmeldung S. 19075 vom 29. Januar 1904 der »Société chimique des Usines du Rhône« beschrieben ist, zersetzten, erhielten wir das entsprechende Hydroxylderivat.

Zu diesem Zwecke haben wir 8 g des Chlorhydrats des Methylesters der Amino-*p*-dimethylaminobenzoësäure in einer Mischung von 300 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure gelöst. Nachdem diese Lösung diazotirt worden war, wurde sie zu einer solchen, concentrirten und kochenden, von 7 g Kupfersulfat in Wasser zugegeben. Nach Beendigung der Reaction und Erkaltenlassen wurde mit Aether extrahirt; aber man kann auch in sparsamerer Weise mit Natronlauge schwach alkalisch machen, heiss filtriren und dann das Hydroxylderivat durch Ansäuern mit Essigsäure niederschlagen.

Der so gewonnene Methylester der Oxy-*p*-dimethylaminobenzoësäure entspricht einer der Formeln:



er bildet nach Reinigung durch Krystallisiren aus Essigsäure, Benzol und Alkohol Blättchen oder lange Prismen vom Schmp. 176.5°. In Al-

kalien und Mineralsäuren ist er löslich, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, abgesehen von Ligroin, in welchem er schwer löslich ist.

0.202 g Sbst.: 12.4 ccm N (13°, 736 mm).

$C_{10}H_{13}O_3N$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.02.

Sein Baryumsalz, in röthlichen, glänzenden Blättchen krystallisierend, ist ebenfalls analysirt worden.

0.6212 g Sbst.: 0.2702 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{24}O_6N_2Ba$. Ber. Ba 26.09. Gef. Ba 25.60.