

platte gegangen ist, wäscht man das Salz mit Alkohol säurefrei und, um ein möglichst schnelles Trocknen desselben zu bewirken, mehrere Male mit absolutem Aether. Nach einigem Stehen an der Luft kann das so behandelte Salz zur Analyse verwendet werden. Die Chlorbestimmungen wurden, um festzustellen, ob sämmtliches oder nur ein Theil des Chlors direct fällbar ist, möglichst schnell und bei 0° durchgeführt. Die abfiltrirte Lösung schied beim Erhitzen kein Chlorsilber mehr aus — ein Beweis, dass sämmtliches Chlor direct fällbar ist, und die Menge des ausgefällten Chlorsilbers entsprach der für drei Chloratome berechneten.

0.1152 g Sbst.: 0.1816 g AgCl. — 0.205 g Sbst.: 0.3220 g AgCl. —  
0.1772 g Sbst.: 0.1004 g CoSO<sub>4</sub>.

CoN<sub>3</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Co 21.80, Cl 39.30.

Gef. • 21.56, » 38.98, 38.75.

Wird die gut abgekühlte, violettrothe Lösung des Nitrats mit rauchender Bromwasserstoffsäure versetzt, so scheidet sich das Tri-aquotriamminkobaltbromid in ganz ähnlicher Weise aus, wie das soeben beschriebene Chlorid.

Aus concentrirten Lösungen, die blauröthe Farbe haben, kann man die Salze durch Zusatz der entsprechenden concentrirten Säuren umfällen.

Meinem Assistenten, Hrn. G. Jantzsch, spreche ich für seine rege Mithilfe bei obigen Versuchen meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, Juli 1906.

**436. Frederic Reverdin und Arthur Bucky:**  
**Nitrirung der *p*-Acetaminophenoxyl-essigsäure, des Diacetyl-*p*-aminophenols und des *p*-Acetanisidids.**

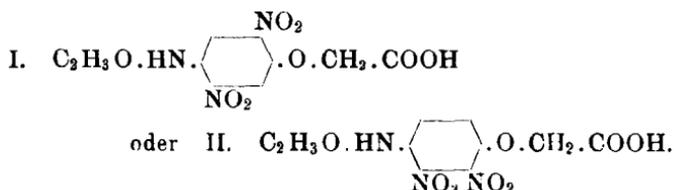
(Eingegangen am 18. Juli 1906.)

Der Eine von uns hat gemeinsam mit Delétra<sup>1)</sup> vor kurzer Zeit die Nitrirung von Monobenzoyl-*p*-aminophenol und von Dibenzoyl-*p*-aminophenol mittels einer Mischung von Schwefel- und Salpeter-Säure studirt. Dabei zeigte sich im besonderen, dass unter diesen Bedingungen Dibenzoyl-*p*-aminophenol ein anderes Dinitroderivat liefert, als wenn man es mit Salpetersäure allein nitrirt. Die Verschiedenheit rührt davon her, dass die Schwefelsäure das Dibenzoyl-*p*-aminophenol an der Hydroxylgruppe verseift, sodass nun der Nitrirungsvorgang demjenigen beim Nitriren des Monobenzoyl-*p*-aminophenols entspricht. Das Experiment hat ergeben, dass die Orientirung der Nitrogruppen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 125 [1906].

verschieden ist, je nachdem das Hydroxyl frei oder benzoyliert auftritt.

Andererseits weiss man aus den Untersuchungen von Curtis C. Howard<sup>1)</sup>, sowie von Reverdin und Dresel<sup>2)</sup> über die Nitrierung der *p*-Acetaminophenoxylessigsäure, dass man diese durch rauchende Salpetersäure in der Kälte in einen Körper überführen kann, welcher nach Howard durch eine der Formeln:



symbolisirt wird, doch giebt Howard der Ersteren den Vorzug. Es schien uns interessant, die Wirkung einer Mischung von Schwefel- und Salpeter-Säure auch auf die *p*-Acetaminophenoxylessigsäure zu prüfen, und wir konnten feststellen, dass sich bei Anwendung dieser Mischung unter den gleich zu beschreibenden Umständen ein Dinitroderivat bildet, welches nicht identisch mit dem von Curtis C. Howard, bei alleiniger Anwendung von Salpetersäure erhaltenen, ist.

#### Nitrierung der *p*-Acetaminophenoxylessigsäure.

21 g *p*-Acetaminophenoxylessigsäure wurden in 60 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, derart, dass man sie nach und nach unter beständigem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur eintrug, um eine vollkommene Lösung zu erhalten.

Zu dieser stark abgekühlten Lösung liess man tropfenweise ein Gemisch von 60 ccm concentrirter Schwefelsäure und 50 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) fliessen. Das Zufügen derselben erzeugt eine ziemlich beträchtliche Erhöhung der Temperatur. Ein Steigen der Flüssigkeitstemperatur auf mehr als 30° während der Operation ist zu vermeiden. Nachdem aber einmal das Zufügen der Säuren beendet ist, kann man die Temperatur unbedenklich bis etwa 40° steigen lassen; oberhalb 40° findet oft schon Zersetzung statt.

Beim Eingiessen der Flüssigkeit in Eiswasser setzt sich das Reactionsproduct in Form eines gelben Niederschlags ab, den man filtrirt, wäscht und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser oder durch Ueberführen in sein Baryumsalz reinigt.

Die Ausbeute an Rohproduct erreicht sehr nahe die berechnete Menge.

Das gereinigte Product krystallisirt in gelben Nadeln oder in gelben bis orangegelben Blättchen vom Schmp. 176°. Es stellt das Acetyl-derivat einer Dinitro-*p*-aminophenoxylessigsäure dar. Die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2103 [1897].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 1903 [1905].

Substanz ist leicht löslich in Eisessig, in Aceton und Essigsäureanhydrid, ziemlich leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform und unlöslich in Ligroin; sie löst sich auch in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien.

0.1054 g Sbst.: 0.1548 g CO<sub>2</sub>, 0.0329 g H<sub>2</sub>O. — 0.1659 g Sbst.: 20.25 ccm N (7.5<sup>o</sup>, 719 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 40.13, H 3.01, N 14.05.

Gef. » 40.05, » 3.46, » 13.97.

Das entsprechende Baryumsalz krystallisirt in kleinen, gelbbraunen Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind; aus dieser Lösung werden durch Salzsäure die gelben Nadeln der freien Säure abgeschieden.

0.309 g Sbst.: 0.0931 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>16</sub>N<sub>6</sub>Ba + 2 aq. Ber. Ba 17.82. Gef. Ba 17.72.

Das Salz scheint sich schon bei der Temperatur, bei welcher es sein Krystallwasser verliert (120—140°) zu zersetzen, welcher Umstand uns nicht erlaubt hat, die Bestimmung des Krystallwassers genau auszuführen; wir haben die Menge desselben aus dem Resultat der Baryumbestimmung abgeleitet.

Die Dinitro-*p*-acetaminophenoxylessigsäure wird leicht an der Amidogruppe verseift, wenn man sie auf dem Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt oder mit verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure kocht. Doch muss längeres Kochen vermieden werden, wenn nicht Zersetzung eintreten soll.

Im allgemeinen haben wir das Product der Nitrirung durch einstündiges Erhitzen mit 2 Volumtheilen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Eingiessen der entstandenen Lösung in Wasser verseift. Dabei bildet sich ein rother Niederschlag, welcher, filtrirt und in Wasser gelöst, sich beim Abkühlen der Lösung in schönen, rothen Nadeln ausscheidet.

Die Verbindung krystallisirt in zwei Modificationen, beide bei 170° schmelzend, je nach den Bedingungen in harten Nadeln oder in Blättchen. Die Farbe letzterer neigt mehr zu orange und ist weniger dunkel. In Alkohol, Aceton, Eisessig, ebenso wie in Aetzalkalien und Alkalicarbonaten ist das Verseifungsproduct leicht löslich, ziemlich leicht löslich in verdünntem Alkohol, verdünnter Essigsäure und heissem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser und unlöslich in Benzol und Ligroin.

0.1347 g Sbst.: 0.1862 g CO<sub>2</sub>, 0.0364 g H<sub>2</sub>O. — 0.1433 g Sbst.: 21.1 ccm N (11<sup>o</sup>, 713 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 37.35, H 2.72, N 16.34.

Gef. » 37.71, » 2.99, » 16.45.

Das Baryumsalz der Verbindung krystallisirt in kleinen, rothbraunen Nadeln, welche schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade eine

Farbenänderung zeigen, indem sie wahrscheinlich einen Theil ihres Krystallwassers verlieren. Gegen  $150^{\circ}$  entweicht der Rest des Krystallwassers unter theilweiser Zersetzung, weshalb dessen Menge nur aus dem Ergebniss der Baryumbestimmung zu ersehen war.

0.1847 g Sbst.: 0.0608 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_{14}\text{N}_6\text{Ba} + 3\text{aq}$ . Ber. Ba 19.48. Gef. Ba 19.36.

Wenn man das Verseifungsproduct vom Schmp.  $170^{\circ}$  in Essigsäureanhydrid löst und dazu einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure fügt, so entfärbt sich die Lösung unter augenblicklicher Bildung des Acetylderivates vom Schmp.  $176^{\circ}$ . Bei längerem Kochen der Lösung von Dinitro-*p*-aminophenoxylessigsäure in Essigsäureanhydrid aber verwandelt sich nur ein Theil in das Acetylderivat vom Schmp.  $176^{\circ}$ , welches in Wasser und verdünnter Essigsäure löslich ist, während sich gleichzeitig eine unlösliche, viel höher, gegen  $265^{\circ}$ , schmelzende Verbindung bildet. Da diese in den meisten der gebräuchlichen Mittel, abgesehen von Aceton, unlöslich ist, lässt sie sich schwer reinigen, denn auch aus Aceton krystallisirt sie schlecht. Durch 10-stündiges Kochen von 4 g Dinitro-*p*-aminophenoxylessigsäure mit 16 ccm Essigsäureanhydrid haben wir 1 g dieses Products erhalten. In Natriumcarbonatlösung und verdünnter Natronlauge ist es in der Kälte leicht löslich, sehr leicht löslich aber in der Hitze. Durch Verseifung mittels concentrirter Schwefelsäure unter den gewöhnlichen Bedingungen giebt es wieder den Dinitrokörper vom Schmp.  $170^{\circ}$ , sodass man es hier wahrscheinlich mit einem Diacetylderivat zu thun hat.

Die Azofarbstoffe, welche wir — von der Dinitro-*p*-aminophenoxylessigsäure ausgehend — dargestellt haben, sind im allgemeinen sehr leicht löslich und schienen uns übrigens nichts Interessantes zu bieten.

Die Säure liefert beim Erhitzen ihrer Lösung in verdünnter Schwefelsäure mit Alkohol einen Aethylester, welcher in rothen, seidenartigen Nadeln krystallisirt; Schmp.  $144^{\circ}$ . Er ist in Essigsäure wie in warmem Benzol löslich, sehr schwer löslich oder unlöslich in Ligroin.

0.1077 g Sbst.: 14.5 ccm N ( $11^{\circ}5'$ , 712 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_3$ . Ber. N 14.74. Gef. N 15.00.

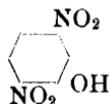
Das Nitrirungsproduct und der daraus gewonnene verseifte Körper, die wir beschrieben haben, sind also ganz verschieden von der Dinitro-*p*-acetaminophenoxylessigsäure Howard's (Schmp.  $205^{\circ}$ ) und der entsprechenden Dinitro-*p*-aminophenoxylessigsäure (Schmp.  $204$ — $205^{\circ}$ ), welche von Einem von uns und Dresel dargestellt worden ist. Da die beiden Letzteren bei Anwendung von rauchender Salpetersäure in grossem Ueberschuss entstanden waren, so wollten wir noch feststellen, ob man durch Ersetzen der Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 in unserer Säuremischung durch solche vom spec. Gewicht 1.52, oder bei Anwendung einer grösseren Menge des Gemisches vielleicht

den Dinitrokörper Howard's erhalten könnte. Der Versuch zeigte, dass man auch unter diesen Bedingungen zu dem neuen Dinitrokörper, Schmp. 176°, kommt.

Wir fügen noch hinzu, dass die von uns erhaltenen Producte durch Reduction Verbindungen liefern, deren Chlorhydrate und Chlorostannate leicht löslich sind, während das Reductionsproduct der Howard'schen Säure ein schwer lösliches Chlorostannat giebt.

Es sollte nun die Constitution des Verseifungsproductes (Schmp. 170°) bestimmt werden. Ein erster Versuch, obgleich mit negativem Ergebniss, liess uns annehmen, dass sich mindestens eine der Nitrogruppen in Orthostellung zur Aminogruppe befinden müsse; es tritt nämlich in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat mit Chlordinitrobenzol ( $\text{Cl} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 = 1.2.4$ ) keine Condensation ein.

Einen sicheren Constitutionsbeweis aber haben wir führen können, dank dem Umstande, dass beim Behandeln des Diazoderivates mit Alkohol — um die Gruppe  $\text{NH}_2$  durch H zu ersetzen — gleichzeitig der Rest  $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  gegen H ausgetauscht wird und ein Dinitrophenol resultirt. Dieses konnte mit dem Körper der Formel:



identificirt werden.

Zu diesem Zweck haben wir auf das Verseifungsproduct (durch Erhitzen der neuen Dinitroacetaminophenoxylessigsäure mit 2 Volumtheilen concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade dargestellt) Natriumnitrit nach dem gewöhnlichen Verfahren einwirken lassen. Die Diazotirungsflüssigkeit, in welcher sich ein Theil des Diazokörpers in Form von schönen gelben Krystallen (welche bei schnellem Erhitzen stark explodiren) absetzt, wurde einige Stunden mit Alkohol gekocht. Nachdem letzterer abdestillirt war, schied sich das Dinitrophenol aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, verdünntem Alkohol oder Ligroin wurde es gereinigt und bildete dann kleine, schwachgelbe Nadeln, Schmp. 108°; mit Wasserdampf ist es leicht flüchtig.

0.1212 g Subst.: 16.8 ccm N (15.5°, 709 mm).

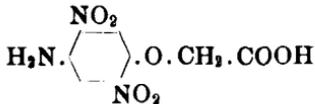
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$ . Ber. N 15.21. Gef. N 15.09.

Bantlin<sup>1)</sup> hat früher ein Dinitrophenol beschrieben, welches in seinen Eigenschaften bis auf den etwas tiefer liegenden Schmp. (104°) gut mit dem obigen Product übereinstimmt; Henriques<sup>2)</sup> hat der Bantlin'schen Verbindung die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)(\text{NO}_2)(1.2.5)$  zuertheilt. Ferner haben Kehrman und Betsch<sup>3)</sup>, von einem Nitro-

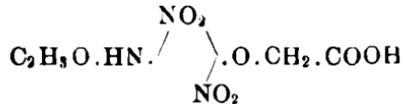
<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 2102 [1878].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 215, 324 [1882].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 2096 [1897].

aminophenol, dessen Constitution bekannt war, ausgehend, das Oxy-*p*-phenylendiamin-(1.2.5) dargestellt. Das Triacetylderivat dieser Base ist aber sehr leicht zu erhalten, es krystallisirt aus Wasser in weissen Blättchen vom Schmp. 234°. Da Hr. Kehrman die Liebenswürdigkeit hatte, uns eine Probe dieses Körpers zur Verfügung zu stellen, so waren wir in der Lage, die Constitution unseres Dinitrophenols zu ermitteln, indem wir es reducirten, dann acetylirten und schliesslich mit der Kehrman'schen Verbindung zum Zwecke der Schmelzpunktbestimmung mischten. Diese Mischprobe ergab die Identität beider Körper. So kamen wir zu dem Resultat, dass die neue Dinitroaminophenoxylessigsäure der Formel:



und ihr Acetylderivat der Formel:



entspricht.

Wenn man den Diazokörper durch Zufügen seiner Schwefelsäure-Lösung zu einer Jodkaliumlösung in der Kälte zersetzt, so erhält man ein Gemisch von zwei Verbindungen, die leicht durch Kochen mit Ligroïn getrennt werden können. Die Eine, in heissem Ligroïn löslich, krystallisirt beim Erkalten in gelben bis orangegelben Blättchen, Schmp. 114—115°. Sie ist in der Kälte in Alkohol, Benzol, Essigsäure, Chloroform und Aceton löslich, in der Hitze in verdünntem Aceton und in viel Ligroïn. Aus 50-procentigem Alkohol oder Wasser krystallisirt sie in schönen, citronengelben Nadeln; in kalter, verdünnter Natriumcarbonatlösung und in Natronlauge löst sie sich, leichter noch in der Hitze, zu einer orangegelben Flüssigkeit, welche von Salzsäure gefällt wird. Das entsprechende Natriumsalz krystallisirt in feinen, orangefarbigen Nadeln. Das Kaliumsalz, rothe Krystalle, ist in kaltem Wasser leicht löslich, das Baryumsalz, braune Krystalle, löst sich in heissem Wasser.

Die andere Jodverbindung, welche in Ligroïn unlöslich ist, krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in platten, blassgelben Nadeln, Schmp. 201—202°. Sie ist in der Kälte in Aceton löslich, wenig löslich in Benzol und Chloroform, selbst in der Hitze, dagegen in der Hitze in absolutem wie verdünntem Alkohol und in verdünntem Aceton löslich. Von Natriumcarbonat und Natronlauge wird sie in der Kälte sehr schwer aufgenommen, in der Hitze leicht, indem sie

eine fast farblose Lösung bildet, die durch Salzsäure gefällt wird. Wenn man den Niederschlag wieder in der Hitze zur Lösung bringt, so scheidet er sich nun beim Erkalten in weissen bis hellgelben Nadelchen ab. Das Baryumsalz dieser Jodverbindung krystallisirt in prismatischen Nadeln von gelbbrauner Farbe, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich sind.

Ueber die Natur dieser beiden Jodverbindungen sind wir uns noch nicht klar geworden, weshalb wir uns vorbehalten, ihre Untersuchung später fortzusetzen. Möglicherweise ist die Gruppe  $\text{CH}_2$ .COOH in dem Körper vom Schmp.  $114-115^\circ$  durch H ersetzt worden, während sie wohl in dem anderen, Schmp.  $201-202^\circ$ , wenn auch vielleicht anhydrisirt, noch vorhanden ist. Die Analysen haben folgende Ergebnisse geliefert:

Verbindung vom Schmp.  $114-115^\circ$ .

C 23.49, H 1.20, N 9.08, 9.20, 9.14, J 42.55, 42.47, 42.19.

Verbindung vom Schmp.  $201-202^\circ$ .

N 7.78, 7.73, J 36.66, 36.28, 36.27.

Wie wir am Anfang dieser Mittheilungen erwähnt haben, hatte C. C. Howard dem Körper, den er durch Nitriren der *p*-Acetaminophenoxylessigsäure mit Salpetersäure allein erhalten hatte, als wahrscheinlichste die Constitution Formel I (S. 2680) zugeschrieben. Doch hob er hervor, dass die Eigenschaften und Analysenresultate des betreffenden Reductionsproductes, auf welche er sich stützte, ebenso gut mit der Formel II in Einklang zu bringen seien. In dem Reductionsproduct war Anhydrisirung zwischen den Gruppen  $\text{NH}_2$  und den Gruppen  $\text{O}.\text{CH}_2.\text{COOH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  eingetreten.

Nun geht aus unseren Beobachtungen hervor, dass es die letztere Formel ist, welche der Howard'schen Säure (Schmp.  $205^\circ$ ) zugehört.

Wir haben daher diese zum Vergleich mittels der bekannten Methode dargestellt, die Acetylgruppe durch concentrirte Schwefelsäure abgespalten, dann diazotirt und endlich das Diazoderivat mit Alkohol zersetzt; alle diese Operationen wurden unter denselben Bedingungen wie bei der isomeren Dinitroacetaminophenoxylessigsäure ausgeführt. Ein Dinitrophenol wurde aber hier nicht erhalten, sondern sehr wahrscheinlich eine Dinitrophenoxyl-essigsäure. In kalter Natriumcarbonatlösung war dieser Körper löslich, unlöslich in Ligroin, selbst in der Wärme, schwer löslich in kochendem Benzol; von Alkohol und Essigsäure wurde er sehr reichlich aufgenommen. Aus Wasser krystallisirte er in bräunlichen Nadeln und zeigte den Schmp.  $175^\circ$  (doch muss erwähnt werden, dass er vielleicht nicht ganz rein vorlag). Durch Reduction entstand eine Base, deren Lösung in verdünnter Schwefelsäure durch Kaliumbichromat vorübergehend grün gefärbt wurde.

Wurde das Diazoderivat mit Jodkalium zersetzt, so gab es ein aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol in blassgelben Nadeln krystallisirendes, jodhaltiges Product vom Schmp. 207—208°. Dieses ähnelte nach Aussehen und Eigenschaften dem aus der isomeren Dinitrosäure erhaltenen Jodderivat vom Schmp. 201—202°. Wie dieses war es unlöslich in Ligroin, löslich in heisser Natriumcarbonatlösung etc.

Um die Howard'sche Dinitroacetaminophenoxyssäure zu reinigen, haben wir ihr Baryumsalz dargestellt; in den Mutterlaugen wurde eine nicht unbedeutende Menge eines anderen Nitroproducts, eines Isomeren, gefunden.

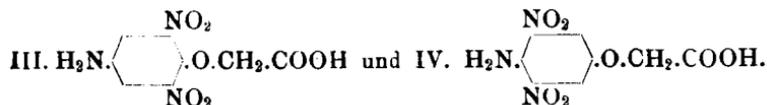
Aus verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet dieses gelbe Nadeln, welche aber blasser als diejenigen des Isomeren vom Schmp. 176° sind. (Die Howard'sche Säure, Schmp. 205°, ist weiss.) Von Wasser und Benzol wird es nur wenig aufgenommen, von Ligroin garnicht leicht aber von heissem Alkohol wie von Essigsäure. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade giebt es ebenfalls durch theilweise Verseifung eine Dinitroaminophenoxylessigsäure, welche aus Wasser in langen, rothen Nadeln krystallisirt, Schmp. 190°. In heissem Wasser, Alkohol und Essigsäure ist sie löslich, in heissem Benzol schwer löslich, in Ligroin unlöslich.

0.1115 g Sbst.: 16.3 ccm N (15°, 724 mm).

$C_8H_7O_7N_3$ . Ber. N 16.34. Gef. N 16.29.

Auch diese dritte Dinitrosäure ist diazotirt und ihr Diazoderivat durch Alkohol zersetzt worden; hierbei wurde ein in Ligroin unlösliches, in Alkohol leicht lösliches, in Wasser in der Hitze lösliches Product erhalten. Da es nur schwierig zum Krystallisiren zu bringen war, so wurde es durch Ueberführen in das Baryumsalz gereinigt, wobei man es in Form von hellbraunem, krystallinischem Pulver erhielt. Es schmolz bei 207° und löste sich in kalter Natriumcarbonatlösung; sein Baryumsalz stellte kleine Prismen dar. Da diese Verbindung kein Dinitrophenol sein kann, so halten wir sie für eine Dinitrophenoxylessigsäure.

Was die Constitution der dritten Dinitroaminophenoxylessigsäure anlangt, so bleibt nur noch die Wahl zwischen den Formeln



Es ist aber wohl sicher, dass sie der Formel IV entspricht, denn sie condensirt sich unter den gewöhnlichen Bedingungen (in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat) nicht mit Chlordi-

nitrobenzol-(1.2.4), während ein Product der Formel III sich leicht condensiren müsste, und sie liefert ausserdem leicht einen Aethyl-ester, welcher in mikroskopischen, rothen Nadeln, die im Reflex grünlich erscheinen, krystallisirt, Schmp. 87°. Dieser bildet sich beim Erhitzen der Säure auf dem Wasserbade mit Alkohol, in den Chlorwasserstoffgas eingeleitet worden ist. Dieser Umstand stimmt ebenfalls — nach den Regeln der Esterificirung von V. Meyer — mit der Formel IV überein. Schliesslich ist die Formel IV denjenigen der entsprechenden Diacetyl- und Dibenzoyl-*p*-Aminophenole analog, die wir früher beschrieben haben, und die unter denselben Umständen entstehen.

#### Nitrirung des Diacetyl-*p*-aminophenols.

Nach früheren Forschungen des Einen von uns und Dresel's (loc. cit.) weiss man, dass Diacetyl-*p*-aminophenol beim Nitriren mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.52 in der Kälte und nach Verseifung ein Dinitroderivat, Schmp. 231°, bildet, in welchem sich die beiden Nitrogruppen in Orthostellung zur Aminogruppe befinden. Neuere Versuche haben uns gezeigt, dass es nöthig ist, mit einer Salpetersäure von eher noch höherem spec. Gewicht (1.525) zu arbeiten, um das Product unter günstigen Bedingungen und in besserer Ausbeute zu erhalten. Nach einer Privatmittheilung hat Meldola dieselbe Beobachtung gemacht. Wir hielten es für interessant, auch die Nitrirung von Diacetyl-*p*-aminophenol mittels der Mischung von Schwefel- und Salpeter-Säure zu prüfen.

Zu diesem Zweck haben wir 2 g Diacetyl-*p*-aminophenol in 6 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, und zwar, indem wir die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach eintrugen. Nachdem die Lösung auf  $-10^{\circ}$  abgekühlt worden war, wurden 11 ccm Säuremischung (5 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 und 6 ccm concentrirte Schwefelsäure enthaltend) so langsam zugefügt, dass die Temperatur während der Reaction nicht über  $+5^{\circ}$  stieg. Man kann sie am Schluss ohne Nachtheil auf  $15-20^{\circ}$  steigen lassen. Unter diesen Bedingungen bildet sich das Acetylderivat der Isopikraminsäure, was sich dadurch erklärt, dass das Diacetyl-*p*-aminophenol beim Lösen in Schwefelsäure am Hydroxyl verseift wird, sodass die Nitrirung wie diejenige des Monoacetylaminophenols vor sich geht. Das entstandene Dinitro-acetylamino-phenol, Schmp. 181°, ist nicht nur durch den Schmelzpunkt seiner Mischung mit dem Acetylderivat der Isopikraminsäure identificirt worden, sondern es wurde auch verseift und lieferte dabei eine Verbindung, welche alle charakteristischen Eigenschaften der Isopikraminsäure besass, die bekanntlich die Nitrogruppen in Orthostellung zum Hydroxyl enthält. Bei dieser Gelegenheit haben wir festgestellt, dass die genannte Acetylverbindung durch Schwefelsäure auf dem Wasserbade weniger leicht verseift wird als ihr Isomeres.

Die Nitrirung des Diacetyl-*p*-aminophenols mittels der Mischung von Schwefel- und Salpeter-Säure verläuft also analog der des Dibenzoyl-*p*-aminophenols<sup>1)</sup>.

Es blieb uns nun noch übrig, zu untersuchen, ob man — wie beim Dibenzoyl-*p*-aminophenol — bei Anwesenheit von Essigsäureanhydrid die Verseifung vermeiden könnte und so dasselbe Dinitroderivat erhalten würde, welches sich durch alleinige Einwirkung von Salpetersäure bildet.

Die Versuche haben uns das erwartete Ergebniss nicht geliefert. Wenn man zu der Suspension des Diacetyl-*p*-aminophenols in Essigsäureanhydrid in der Kälte tropfenweise Schwefelsäure fliessen lässt, so wird, trotz der angewendeten Vorsichtsmaassregeln, die ein Steigen der Temperatur verhindern, ein grosser Theil an der Hydroxylgruppe verseift. Lässt man dabei die Temperatur steigen, so findet vollkommene Verseifung statt, ungeachtet der Anwesenheit von Essigsäureanhydrid. Jedoch haben wir unter den gleich zu beschreibenden Bedingungen als Hauptproduct eine Verbindung erhalten, welche nicht identisch mit dem Acetylderivat der Isopikraminsäure ist, als Nebenproduct eine kleine Menge des Letzteren.

2 g Diacetyl-*p*-aminophenol wurden in 6 ccm Essigsäureanhydrid gelöst; die stark abgekühlte Lösung schied eine feste Masse aus. Nachdem das Gemisch — 10° bis — 15° zeigte, wurden 6 ccm concentrirter Schwefelsäure tropfenweise zugefügt, wodurch ein vollkommenes Lösen erzielt werden konnte. Nun wurde mit der Mischung der Schwefel- und Salpeter-Säure unter denselben Umständen wie bei den früheren Versuchen behandelt.

Das bei der Operation entstehende Hauptproduct ist in kalter Natriumcarbonatlösung löslich und nicht diazotirbar, es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in braungoldenen Nadeln, die sich bei 163.5° zersetzen. Auch in Wasser, Eisessig und verdünnter Essigsäure löst es sich; in Benzol ist es wenig löslich, in Ligroin unlöslich.

0.1096 g Sbst.: 0.1476 g CO<sub>2</sub>, 0.0269 g H<sub>2</sub>O. — 0.1075 g Sbst.: 17.9 ccm N (15.5°, 717 mm).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 36.84, H 2.63, N 18.42.

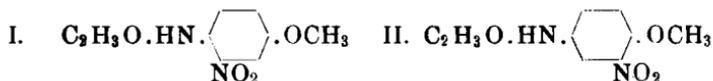
Gef. » 36.72, » 2.73, » 18.34.

Ob man die doppelte Menge Säuremischung anwendet oder die Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 durch solche vom spec. Gewicht 1.52 ersetzt, in beiden Fällen kommt man zu demselben Product. Die Verseifungsversuche sind resultatlos geblieben; wir haben keine charakteristische Verbindung aus dem Reactionsproduct isoliren können; sodass wir also über die Zusammensetzung des Körpers, welche noch zu bestimmen ist, vorläufig nichts zu sagen vermögen.

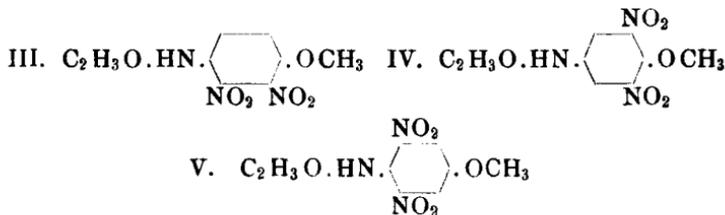
<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 125 [1906].

Nitrirung des *p*-Acetanisidids.

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns <sup>1)</sup>, durch Einwirkung kochender, schwacher Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.07 auf *p*-Acetanisidid ein Mononitroderivat, Schmp. 117°, von der Formel I dargestellt. Ferner



haben die »Farbwerke Höchst« am 17. April 1898 (D. R.-P. Nr. 101778) die Darstellung des Isomeren II, durch Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure (spec. Gewicht 1.34) und concentrirter Schwefelsäure auf die Lösung von *p*-Acetanisidid in Schwefelsäure patentiren lassen. Später haben R. Meldola und J. Vargas Eyre <sup>2)</sup> durch Anwendung von kalter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42 ein Dinitroacetanisidid erhalten, dessen Constitution sie bestimmt haben und das der Formel III entspricht. Endlich haben vor kurzer Zeit



R. Meldola und F. G. C. Stephens <sup>3)</sup> Dinitroderivate des *p*-Acetanisidids beschrieben, die sie durch Methyliren der entsprechenden Dinitroaminophenole gewonnen hatten. Dies sind IV, Schmp. 157° (Verseifungsproduct Schmp. 212°), und V, Schmp. 196° (Verseifungsproduct Schmp. 163°).

Anschliessend an unsere obigen Untersuchungen wollten wir die Nitrirung des *p*-Acetanisidids mittels der Mischung von Schwefel- und Salpeter-Säure unter verschiedenen Bedingungen studiren.

Das Acetanisidid, dessen wir uns bei diesen Versuchen bedienen, ist durch Acetylirung in wässriger Lösung dargestellt worden, nach einer Methode von Lumière und Barbier <sup>4)</sup>, durch welche wir äusserst schnell und in bester Ausbeute ein reines Product erlangten.

Zunächst haben wir die Herstellung des Nitro-*p*-acetanisidids nach dem Verfahren, welches den Gegenstand des genannten Patentes der »Farbwerke Höchst« bildet, wiederholt. Wir haben den acetylirten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2595 [1896].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. 81, 988 [1902].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. 87, 1199 [1905].

<sup>4)</sup> Bull. soc. chim. 33, 783 [1905].

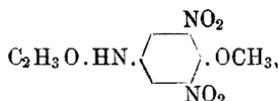
Körper, welcher der im Patent beschriebenen Base (Schmp. gegen 50°) entspricht. erhalten und können hinzufügen, dass dieses Nitroacetanisid II (S. 2689), dessen Eigenschaften unseres Wissens in der chemischen Literatur noch nicht beschrieben worden sind, aus verdünntem Alkohol in kleinen, gelborangefarbenen Nadeln, Schmp. 148—149°, krystallisirt. Es ist löslich in Wasser und schwer löslich in Benzol und Ligroïn

0.1008 g Sbst.: 12.2 ccm N (8.5°, 724 mm). — 0.1102 g Sbst.: 13.7 ccm N (14°, 720 mm).

$C_9H_{10}O_4N_2$ . Ber. N 13.33. Gef. N 13.89, 13.84.

Nun haben wir die Nitrirung des *p* Acetanisidids mit einer grösseren Menge Säuremischung und unter Ersetzen der Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.34 durch eine solche vom spec. Gewicht 1.4 ausgeführt.

1.7 g *p*-Acetanisidid wurden in 8.5 ccm concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und dazu 10 ccm der mehrfach genannten Säuremischung unter Abkühlen gegeben, doch so langsam, dass die Temperatur nie über + 5° stieg. Darauf wurde vorsichtig erwärmt, bis die Lösung 35° zeigte. Es wurde nun in Eiswasser gegossen, filtrirt, gewaschen und aus Wasser, in welchem ein Theil sehr schwer löslich war, umkrystallisirt. Das Product der Nitrirung besteht aus einem Gemisch von drei Verbindungen, von denen eine bei 157° schmilzt und in strohgelben Nadeln krystallisirt. Sie konnte als das von Meldola beschriebene Dinitro-*p*-acetanisidid der Formel:



erkannt werden. Dank der Liebenswürdigkeit von Hrn. Professor Meldola, welcher uns eine Probe desselben zuschickte, war es uns möglich, die beiden Körper in sicherer Weise als identisch zu kennzeichnen.

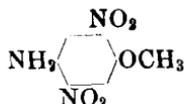
Die zweite Verbindung kann von der ersten theilweise getrennt werden, indem man das rohe Nitrirungsproduct mit einer zum vollständigen Lösen ungenügenden Menge Wasser kocht. Während sich beim Abkühlen ein Product vom Schmp. 128—131°, aus einer Mischung bestehend, ausscheidet, krystallisirt der im Wasser ungelöst gebliebene Rückstand aus verdünnter Essigsäure (40 pCt.) in citronengelben Nadeln, Schmp. 175.5—176.5°. Die Mutterlauge dieser Krystallisation lässt beim Zufügen von Wasser die Verbindung vom Schmp. 157° ausfallen, von der wir soeben gesprochen haben. Man kann auch die beiden Nitrirungsproducte in vollkommener Weise dadurch trennen, dass man mehrere Male aus heissem Alkohol krystallisirt, welcher beim Erkalten zuerst die Verbindung vom Schmp. 175.5—176.5° ausscheidet. Diese kann durch Umlösen aus Benzol und verdünntem Aceton gereinigt werden. Sie ist leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in verdünnter Essigsäure und Alkohol, schwer löslich in Wasser, Benzol und Ligroïn.

Die Analyse ergab, dass in ihr ein Dinitro-acetanisidid vorlag:

0.1328 g Subst.: 19.2 ccm N (150, 724 mm.) — 0.1168 g Subst.: 17.1 ccm N (13.5°, 717 mm.)

$C_9H_9O_8N_3$ . Ber. N 16.47. Gef. N 16.12, 16.27.

Man konnte voraussehen, dass dieses Dinitroacetanisidid das Derivat des einzigen noch nicht bekannten Dinitro-*p*-anisidids der Formel:



sein würde.

Die Verseifung der Acetylgruppe wurde durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligt, das resultirende Dinitroanisidin krystallisirte aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in rothen Nadeln, Schmp. 153°. Es ist leicht löslich in Benzol, unlöslich oder sehr schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol und Essigsäure. Mit Natriumcarbonatlösung, Natronlauge und Ammoniak giebt es, ohne sich aufzulösen, eine violettrothe Färbung, welche unter dem Einfluss der Hitze in gelb übergeht. Die Verbindung ist leicht diazotirbar und das Diazoderivat spaltet beim Behandeln mit Alkohol die Gruppe  $\text{OCH}_3$  ab und liefert das Dinitrophenol  $C_6H_3(\text{OH})(\text{NO}_2)(\text{NO}_2)$  (1.2.5), Schmp. 108°, von dem schon gelegentlich der Constitutionsbestimmung der einen Dinitroaminophenoxylessigsäure in dieser Arbeit die Rede gewesen ist.

Das neue Dinitroanisidid entspricht also in der That der angeführten Formel.

Aus dem in Wasser am schwersten löslichen Theil des Nitrirungsproductes haben wir endlich noch die Meldola'sche Base vom Schmp. 212°, die dem Acetylderivat vom Schmp. 157° entspricht, isolirt. Es muss also entweder beim Lösen in Schwefelsäure oder während des Nitrirens eine theilweise Verseifung stattgefunden haben.

Wenn man beim Nitriren die Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 durch solche vom spec. Gewicht 1.52 ersetzt, so kommt man zu demselben Ergebniss.

Wir fahren in dieser Versuchsreihe fort, indem wir die Nitrirung anderer Derivate des Aminophenols studiren.

Die Untersuchungen, welche sich specieller auf die Constitutionsbestimmung der Dinitroaminophenoxylessigsäuren und des neuen Dinitroanisidids beziehen, sind in Abwesenheit meines Assistenten, Hrn. A. Bucky, dessen rege Mitwirkung vor der vollkommenen Beendigung dieser Arbeit unterbrochen werden musste, ausgeführt worden.

F. R.