

Unterschiede in den Resultaten zurückzuführen, die wir in mehreren Fällen bei der vergleichswisen Anwendung der Diacetyl-orthosalpetersäure und des Benzoylnitrats festgestellt haben.

So hat Pictet¹⁾ gefunden, dass erstere mit α - und β -Naphthol Mononitroderivate liefert, während letzteres auf Grund unserer eigenen Beobachtungen lediglich Spuren von Dinitroverbindungen erzeugt. Ferner verwandelt die Diacetyl-orthosalpetersäure Acetanilid in das *p*-Nitroderivat, während Benzoylnitrat nach Butler das *o* Substitutionsproduct entstehen lässt. Im Zusammenhang hiermit sei an die Untersuchungen von Holleman²⁾ erinnert, aus welchen hervorgeht, dass bei Anwendung der gewöhnlichen Nitrirungsmethode *p*-Nitroacetanilid in ganz überwiegender Menge, das *o*-Derivat dagegen nur in Spuren entsteht.

Nitrobenzol wird von keinem der beiden neuen Nitrirungsmittel und Benzaldehyd von beiden nur wenig angegriffen. Anilin wird von Diacetyl-orthosalpetersäure oxydirt, während es mit Benzoylnitrat Benzanilid liefert.

Die eingehendere Untersuchung des Benzoylnitrats ist im hiesigen Institut bereits in Angriff genommen.

Bristol, University College.

608. Thomas Howard Butler: Ueber die Umsetzung des Benzoylnitrats mit den Aminen.

(Eingeg. am 22. October 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Die folgende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, festzustellen, ob die von Francis³⁾ bereits erwähnten Reactionen bei bestimmten Typen der Ammoniakderivate allgemeinere Gültigkeit besitzen. Francis hatte beobachtet, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Benzoylnitrat Benzanilid entsteht, und dass auch bei der Umsetzung mit Methylanilin das entsprechende Nitramin gewonnen wird. Ich habe nunmehr feststellen können, dass die Analogie im Verhalten mit dem Benzoylchlorid, die hierbei zu Tage tritt, bei allen primären, aromatischen Aminen sich wiederfindet: In sämtlichen untersuchten Fällen wurde das zugehörige Benzamidderivat er-

¹⁾ Chem. Centralblatt 1903, II, 1108.

²⁾ Diese Berichte 39, 1715 [1906].

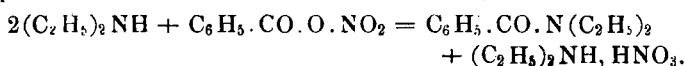
³⁾ Journ. chem. Soc. 89, 1 [1906]; vergl. auch die voranstehende Mittheilung.

halten, sodass sich die Reaction ganz allgemein durch das folgende Schema ausdrücken lässt:

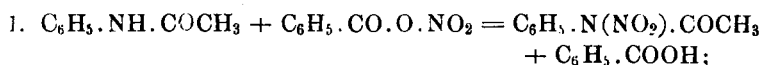


Auch bei Anwendung secundärer, aromatischer Amine liessen sich mehrere der entsprechenden Nitramine isoliren; allerdings machte die Unbeständigkeit dieser Gruppe von Verbindungen die Reinigung der erhaltenen Präparate in den meisten Fällen unmöglich. *N*-Methyl-*p*-toluidin dagegen ergab in theoretischer Ausbeute *p*-Tolyl-methyl-nitramin.

Die stärker basischen, secundären Amine der Fettreihe verhalten sich ähnlich wie die primären Amine und lassen ebenfalls die entsprechenden Benzamidderivate entstehen, z. B.:



Hydrazobenzol wird von Benzoylnitrat unter Bildung von Azobenzol oxydirt. Die erste Phase der Einwirkung auf Acetanilid scheint in einem Ersatz des Wasserstoffatoms der Imidgruppe durch die Nitrogruppe zu bestehen; das sich bildende Product erwies sich aber als in so hohem Maaße explosiv, dass es nicht eingehender untersucht werden konnte; da sich die Substanz aber leicht in das isomere *o*-Nitro-acetanilid umwandelt, so wird man den Gesamtverlauf der Reaction durch die beiden nachstehenden Gleichungen ausdrücken dürfen:



Auch beim Phenacetin wurde das Wasserstoffatom in der *o*-Stellung zur substituierenden Gruppe durch die Nitrogruppe ersetzt, sodass sich *o*-Nitro-phenacetin bildete. Die intermediäre Entstehung einer Substanz, die der beim Acetanilid beobachteten entsprechen hätte, konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Experimenteller Theil.

I. Einwirkung des Benzoylnitrats auf primäre Amine.

In Ligroïn suspendirtes *m*-Chlor-anilin ergab in quantitativer Ausbeute das bei 120° schmelzende Benzoë Säure-*m*-chloranilid. — In ähnlicher Weise entstand aus *p*-Chlor-anilin das sich bei 190° verflüssigende Benzoë Säure-*p*-chloranilid. — Aus *m*-Nitro-anilin, das unter Verdünnung mit Kohlenstofftetrachlorid nitrirt wurde, bildete sich Benzoë Säure-*m*-nitroanilid vom Schmp. 150°; daneben entstanden kleine Mengen einer bei 188° schmelzenden Sub-

stanz, die 24 pCt. Stickstoff enthielt, aber nicht weiter untersucht wurde. — *p*-Anisidin lieferte das Benzoësäure-*p*-anisidid vom Schmp. 154.5°, während *o*-Toluidin eine quantitative Ausbeute an dem entsprechenden, bei 139.5° schmelzenden *o*-Toluidid ergab. — Aus dem Xylidin-1.3.4 wurde in Tetrachlorkohlenstofflösung das Benzoësäure-*as*·*m*-xylidid vom Schmp. 190° und aus Phenylhydrazin in Ligroïnlösung das bei 169° flüssig werdende *symm.* Benzoyl-phenylhydrazin gewonnen.

II. Secundäre Amine.

Diphenylamin lieferte kleine Quantitäten *N*-Diphenyl-benzamid, $C_6H_5.CO.N(C_6H_5)_2$, vom Schmp. 175°. — Aus Aethyl-anilin bildete sich ein Oel, das sich nicht reinigen liess, aber bei der Analyse 15.6 pCt. Stickstoff ergab, während Aethyl-phenyl-nitramin 16.8 pCt. erfordert. Dieses Ergebniss, sowie die Eigenschaften des Productes lassen kaum einen Zweifel offen, dass thatsächlich die erwartete Verbindung — wenn auch in unreiner Form — erhalten worden war.

Aus Methyl-*p*-toluidin konnte dagegen mit quantitativer Ausbeute das schön krystallisirte Methyl-*p*-tolyl-nitramin, $CH_3.C_6H_4N(NO_2).CH_3$, dargestellt werden, das bei 74.5° schmilzt und in den gebräuchlichen Solventien leicht löslich ist.

$C_8H_{10}O_2N_2$. Ber. C 58.3, H 6.8, N 16.7.

Gef. » 57.8, » 6.0, » 16.9.

Nimmt man die Substanz bei 0° in einem Gemisch aus gleichen Mengen concentrirter Schwefelsäure und Eisessig auf und lässt die Lösung 4 Stdn. stehen, so findet eine vollständige Umwandlung in das isomere *N*-Methyl-3-nitro-*p*-toluidin, $(CH_3)(NO_2)C_6H_3.NH.CH_3$, statt. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in blutrothen Nadeln und schmilzt bei 85°.

Aus Diamylamin wurde das *N*-Diamyl-benzamid in Form eines Oels erhalten, das erst bei 300—319° siedete. Die Constitution des Productes wurde durch Spaltung mit concentrirter Salzsäure bei 125° ermittelt, wobei sich Benzoësäure und Diamylaminchlorhydrat bildeten. — In ähnlicher Weise entstand aus dem Diäthylamin das *N*-Diäthyl-benzamid, und zwar als ein bei ungefähr 269° siedendes Oel.

III. Anilide.

Als in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes bzw. suspendirtes Acetanilid mit Benzoylnitrat bei tiefer Temperatur behandelt wurde, schieden sich kleine Mengen einer weissen, krystallinischen Substanz ab, die mit bemerkenswerther Heftigkeit explodirte, sobald sie nach

dem Trocknen mit einem harten Gegenstand berührt wurde, und auf deren eingehendere Untersuchung aus diesem Grunde verzichtet werden musste. Blieb das Präparat stehen, oder wurde es bei etwas höherer Temperatur dargestellt, so trat an seine Stelle das bei 79° flüssig werdende *o*-Nitro-acetanilid. — Phenacetin, das in Kohlenstoff-tetrachlorid mit Benzoylnitrat behandelt wurde, ergab die berechnete Menge *o*-Nitro-phenacetin vom Schmp. 101°.

Bristol, University College.

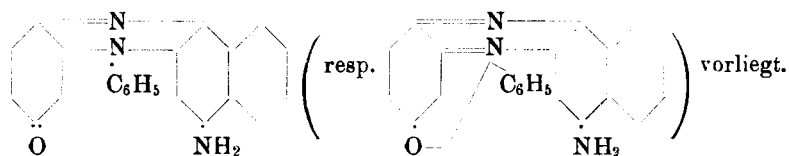
609. O. Fischer und K. Arntz:

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Isorosindon und Thiorosindon, sowie Bildung von Naphtosafranol aus Isorosindon.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. October 1906.)

Vor einiger Zeit¹⁾ theilten O. Fischer und E. Hepp mit, dass das bisher als Aposafraanonoxim aufgefasste Einwirkungsproduct von Aposafraanon auf Hydroxylamin nunmehr als das gleich zusammengesetzte Aminoaposafranon gedeutet werden muss. Ebenso wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass auch das Isorosindonoxim kein Oxim, sondern Aminoisosindon sei, da es durch Einwirkung von Ammoniak auf Isorosindon zu erhalten sei. Die Fortsetzung dieser Versuche ergab nun, dass bei diesem letzteren Process das Aminoproduct niemals irgendwie glatt entsteht, einerlei, ob man mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak arbeitet. Wir haben daher auf anderem Wege einwandfrei nachgewiesen, dass thatsächlich symmetrisches Aminoisosindon



Darstellung. Besser, als früher angegeben, verfährt man so:

5 g Isorosindon werden in 100—120 ccm absolutem Alkohol auf 40—50° erhitzt und nach Zugabe von 40 ccm Natronlauge (1:3) mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 25—30 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt, wobei vor dem letzten Zusatz noch etwas Natronlauge zugegeben wird, da der Process nur in stark alkalischer Lösung vollständig verläuft. Die Masse

¹⁾ Diese Berichte 38, 2574 [1905].