

Auch in diesem Falle war die wiedergewonnene Base im Gegensatz zur ursprünglichen schwach gelb gefärbt. $D. \left(\frac{21.20}{40} \right) = 0.914$.

Andeutungen für die Bildung eines Aminoxyds fanden sich nicht vor.

Zürich, Analyt.-chem. Labor. d. Eidgen. Polytechn., März 1904.

682. Oskar Baudisch: Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Dimethyl- und *p*-Diäthyl-Amino-benzoësäure.

(Eingegangen am 15. November 1906.)

Das Verhalten von salpetriger Säure gegen *p*-Dimethylamino-benzoësäure wurde bereits von E. Bischoff¹⁾ untersucht, jedoch stellte mir Hr. Professor Bamberger die Aufgabe, diese Arbeit zu wiederholen, da die von demselben Verfasser zu gleicher Zeit ausgeführte Arbeit »Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Michler'sches Keton« später von Herzberg und Polonovsky wiederholt und als vollständig unrichtig erkannt wurde. Es stellte sich auch bald heraus, dass die oben erwähnte Arbeit ebenfalls vollständig unrichtige Daten aufweist.

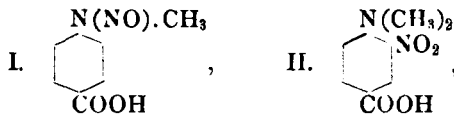
E Bischoff schreibt über die Nitrosirung Folgendes: »Die Säure wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Nitrit versetzt. Auf Zusatz von Soda fällt aus der salzsauren Lösung in gelben Flocken eine neue Verbindung aus, die basische und schwach saure Eigenschaften hat. Sie bildet, aus warmem Alkohol krystallisirt, schöne, gelbe Blättchen vom Schmp. 224°, ist in Benzol, Chloroform, Ligroïn und warmem Alkohol gut löslich, weniger dagegen in Aether.«

Die so erhaltene neue Verbindung bezeichnet Bischoff als Nitroso-*p*-dimethylaminobenzoësäure, $N(CH_3)_2.C_6H_3(NO).COOH$, die durch Zinnchlorür und Salzsäure zu Dimethylaminobenzoësäure reducirt wird. Ich wiederholte den Versuch und fand, dass sich auch ohne Zusatz von Soda, unter Ausstossung rothbrauner Dämpfe ein gelber Niederschlag abschied. Dieser Niederschlag wurde mit verdünnter Natronlauge in *p*-Nitrodimethylanilin und einen gelben Körper zerlegt und dieser bis zu constantem Schmelzpunkt umkrystallisirt. Man erhielt schöne, gelbe Kryställchen (aus Alkohol bis 1 cm lange gelbe Prismen), die die Liebermann'sche Reaction gaben und als »Nitrosamin« bezeichnet, als einheitlicher Körper angesehen und analysirt wurden.

¹⁾ Diese Berichte 22, 342 [1889].

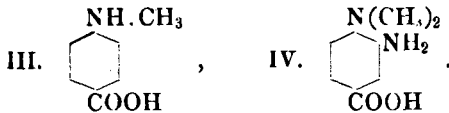
Da die Analysen auf das vermuthete Nitrosamin der Monomethylaminobenzoë-säure zwar nicht stimmten, jedoch sehr nahe daran lagen, musste angenommen werden, dass das »Nitrosamin« doch kein einheitlicher Körper sei.

In der That wurde in der concentrirten Salzsäure ein Mittel gefunden, um das »Nitrosamin« in das Nitrosamin der Monomethylaminobenzoësäure (I) und in *o*-Nitrodimethylaminobenzoësäure (II) zu



zerlegen. Nach den Löslichkeitsverhältnissen und der Krystallisation zu schließen, bildeten diese beiden Körper im »Nitrosamin« eine isomorphe Mischung.

Das Nitrosamin der Monomethylaminobenzoësäure wurde entnitrosirt und Monomethylaminobenzoësäure (III) erhalten.



Zur genauen Identificirung wurde dieselbe, analog der Darstellung der Monomethylantranilsäure¹⁾, aus *p*-Aminobenzoësäure und Dimethylsulfat synthetisch erzeugt²⁾. Die *o*-Nitrodimethylaminobenzoësäure wurde mit Zinnchlorür zu *o*-Aminodimethylaminobenzoësäurechlorhydrat reducirt und dieses mit Kaliumacetat in *o*-Aminodimethylaminobenzoë-säure (IV) verwandelt.

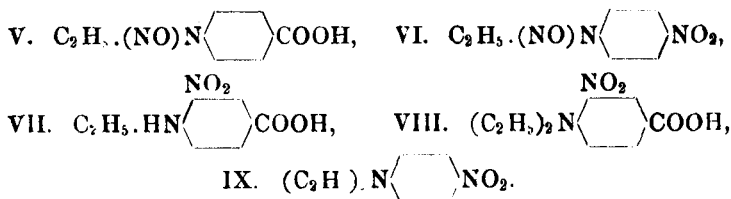
Wie bereits gesagt, erhielt Bischoff bei seiner Nitrosirung nur einen Körper, den er mit »Nitroso-*p*-dimethylaminobenzoë-säure« bezeichnet und von dem er eine mangelhafte Stickstoffbestimmung angiebt. Eine Erklärung dafür, dass Bischoff bei der Reduction dieses Körpers *p*-Dimethylaminobenzoësäure erhielt, ist leicht zu geben, da die genannte Säure in dem zur Reduction gebrachten Körper bereits enthalten war. Nitrosirt man nämlich Dimethylaminobenzoësäure und neutralisirt dann gleich mit Soda, so fällt mit dem eraltene Reactionsproduct zum grössten Theil unveränderte Dimethylaminobenzoësäure wieder aus.

Anschliessend daran wurde die Einwirkung von salpetriger Säure auf *p* Diäthylaminobenzoë säure studirt und analoge Resultate gefunden.

¹⁾ F. Ullmann, Ann. d. Chem. 327, 104 [1903]; diese Berichte 37, 407 [1904].

²⁾ Baudisch, Dissertation, Zürich 1905.

In diesem Falle bildet sich:



Die Quantität der einzelnen Reactionproducte wechselt mit der Menge des Natriumnitrits und der Concentration der Salzsäure.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Dimethylaminobenzoësäure.

10 g = 1 Mol. *p*-Dimethylaminobenzoësäure wurden in 100 ccm Wasser und 50 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und in diese Lösung eine solche von 12 g = 2 Mol. Nitrit in 20 ccm Wasser unter Eiskühlung eingetropft. Es trat bald eine starke Schaumbildung auf, und unter Ausstossung von rothbraunen Dämpfen wurde ein gelber, flockiger Niederschlag abgeschieden. Dabei wurde immer mit einem Thermometer kräftig gerührt, dessen Quecksilbersäule im Maximum bis + 5° stieg. In der Zeit von 5 Minuten war alle Natriumnitritlösung eingetragen, und nun liess man, da beim kräftigen Rühren noch rothbraune Dämpfe ausgestossen wurden, das Ganze noch 1 Stde. in dem Eiswasser stehen. Nach dieser Zeit war jede Gasentwicklung verschwunden, und man filtrirte die Lösung ab.

Der am Filter zurückgebliebene gelbe Niederschlag wurde noch feucht mit 100 ccm doppeltnormaler Natronlauge verrührt und der unlösliche Theil U durch Filtration von der Lösung L (s. unten) getrennt. U wurde aus heissem Alkohol krystallisirt, beim Erkalten schieden sich prachtvolle, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 162.5°¹⁾ ab (2.1 g) Diese Krystalle gaben, mit Zink und Salzsäure reducirt, Metylenblau-, Safranin- und Iodamin-Reactio. Nach Schmelzpunkt, Eigenschaffen und Analyse sind sie *p*-Nitro-dimethylanilin.

0.092 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 728 mm).

Ber. N 16.86. Gef. N 16.93.

Die Lösung L wurde nun mit doppeltnormaler Salzsäure bis zu saurer Reaction versetzt. Dabei fiel ein dicker, citronengelber Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet, 7 g wog.

¹⁾ Alle Schmelzpunkte beziehen sich auf Zincke-Thermometer.

Dieser Niederschlag wurde mit 30 ccm concentrirter Salzsäure gut verrieben. Es ging dabei ein Theil in Lösung (farblose, concentrirte Salzsäurelösung Lf, s. unten), der andere, unlösliche Theil, der schwach hellgelb gefärbt war, wurde aus viel heissem Toluol umkrystallisirt, dann nochmals mit concentrirter Salzsäure verrieben und abermals in einen in concentrirter Salzsäure löslichen Theil Lf1 (s. unten) und einen unlöslichen Theil getrennt. Letzterer (3 g) wurde gut mit concentrirter Salzsäure und Wasser gewaschen und aus Toluol und verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält schöne, atlasglänzende, schwach strohgelb gefärbte Nadelchen vom Schmp. 217°. Gewicht 1 g.

0.010 g Sbst.: 0.1950 g CO₂, 0.0420 g H₂O. — 0.0726 g Sbst.: 10.5 ccm N (19°, 720 mm)

C₆H₄[N(NO)](CH₃)COOH. Ber. C 53.33, H 4.44, N 15.5.

Gef. » 53.18, » 4.66, » 15.6.

Die Krystalle sind somit das Nitrosamin der Monomethylaminobenzoësäure.

Mit Phenol und Schwefelsäure gaben sie typische Liebermann'sche Reaction.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure findet eine Entnitrosirung statt. Das Nitrosamin der Monomethylaminobenzoësäure wurde auch synthetisch aus *p*-Aminobenzoësäure dargestellt. Die Methylierung wurde nach der Vorschrift von Willstätter und Kahn¹⁾, welche Anthranilsäure in Monomethylantranilsäure überführten, ausgeführt.

Eigenschaften und Schmelzpunkt der Einzelpräparate und der Mischung sind vollkommen identisch.

Die Lösungen Lf und Lf1 (s. oben) wurden nun vereinigt und mit 500 ccm Wasser verdünnt. Es entstand sofort eine dicke, gelbe Fällung, die, abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, den Schmp. 212° zeigte und 3.6 g wog

Aus Toluol und Chloroform krystallisirt, entstehen wunderschöne, goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 222—223°, Gewicht 2.9 g. Die Krystalle geben keine Liebermann'sche Reaction, mit Zink und Salzsäure reducirt und mit Eisenchlorid versetzt, jedoch folgende Farbenreactionen: »Zu allererst roth, dann rasch violett, dann blaugrün, dann grau violett, dann schmutzig dunkelbraunroth, schliesslich dunkelroth und nach einigen Minuten reichliche Abscheidung rother Flocken.« (Bei Zusatz von concentrirter Salzsäure wird die Reaction stark gehemmt.)

Mit concentrirter Salzsäure bilden die gelben Krystalle ein farbloses Chlorhydrat, welches mit Wasser leicht dissociirt. Aus der Lö-

¹⁾ Diese Berichte 37, 407 [1904].

sung in concentrirter Salzsäure fällt bei Zusatz von Wasser die Base als gelber, flockiger Niederschlag zum grössten Theil aus. Die Fällung wird vervollständigt, wenn man die Säure mit Natronlauge bis zu schwach saurer Reaction abstumpft.

0.1742 g Sbst.: 0.3267 g CO₂, 0.0761 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 0.2301 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.0928 g Sbst.: 11.3 ccm N (16°, 706 mm).

C₆H₃[N(CH₃)₂](NO₂)(COOH). Ber. C 51.42, H 4.76, N 13.33.

Gef. » 51.15, 51.19, » 4.89, 4.94, » 13.15.

Die Krystalle sind somit *o*-Nitro-dimethylaminobenzoësäure

Resultat:

10 g reine *p*-Dimethylaminobenzoësäure vom Schmp. 242.5—243.5°, mit Nitrit und Salzsäure nitrosirt, ergaben:

- | | |
|--|---------------------------|
| 1. <i>p</i> -Nitrodimethylanilin | } roh 3 g, Schmp. 159°. |
| | |
| 2. Nitrosamin der Monomethylaminobenzoësäure | } roh 3 g, Schmp. 199°. |
| | |
| 3. Nitrodimethylaminobenzoësäure | } roh 3.6 g, Schmp. 217°. |
| | |

Eleganter kann man die Trennung des Nitrosamins der Monomethylaminobenzoësäure von der *o*-Nitrodimethylaminobenzoësäure mit kochender Salzsäure vornehmen. In diesem Falle erhält man, da sich das Nitrosamin der Monomethylaminobenzoësäure entnitrosirt, reine Monomethylaminobenzoësäure. Diese kann man durch Nitrosiren leicht in das entsprechende Nitrosamin verwandeln.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Diäthylamino-benzoësäure.

3 g *p*-Diäthylaminobenzoësäure wurden in Salzsäure (25 ccm concentrirte Salzsäure, 20 ccm Wasser) gelöst und die Lösung mit einer solchen von 4 Mol. = 8 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser versetzt. (Die Lösungen wurden bei Zimmertemperatur direct mit einander vereinigt.)

Die Flüssigkeit erwärmte sich dabei stark unter Ausstossung von dunkel rethbraunen Dämpfen. Es fiel bald ein gelber Niederschlag aus, und nach ca. ½ Stunde war die Reaction beendet, d. h. die Gasentwicklung hatte vollständig aufgehört. Die Lösung wurde filtrirt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen, ergab das Gewicht von 2 g und den Schmp. ca. 120° (ungenau) (Krystalle R, ein Gemisch von I, III und IV). (Mutterlauge M s. S. 4299). Der gelbe Niederschlag wurde nun mit 20 ccm doppelt-normaler Natronlauge gut verrührt und dadurch das Ganze in den in Natronlauge unlöslichen Theil U (I) s. S. 4298 und das Filtrat F getrennt.

Das alkalische Filtrat F wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wodurch ein citronengelber Niederschlag ausfiel. (Niederschlag S (III u. IV).) Dieser Niederschlag mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, ging in dieser

glatt in Lösung. Die Lösung wurde in 100 ccm Eiswasser einfließen gelassen, wodurch eine dicke, gelbe Fällung entstand, die durch Neutralisation mit Natronlauge vervollständigt wurde.

Der gelbe Niederschlag (III) wurde filtrirt (Filtrat Y s. unten), getrocknet und aus Wasser, Alkohol und Ligroin umkrystallisirt. Man erhielt prachtholle, goldgelbe glänzende Nadeln vom Schmp. 239–240° und vom Gew. 0.35 g.

0.1820 g Subst.: 0.3417 g CO₂, 0.0781 g H₂O. — 0.0882 g Subst.: 0.6 ccm N (21°, 730 mm).

COOH.C₆H₃(NH.C₂H₅).NO₂. Ber. C 51.40, H 4.76, N 13.33.

Gef. » 51.20, » 4.80, » 13.13.

Die Krystalle (III) sind somit *o*-Nitro-monoäthylaminobenzoësäure.

Mit Zink und Salzsäure reducirt und mit Eisenchlorid versetzt, giebt die Lösung eine tief dunkelrothe Färbung. Mit Natriumnitrit versetzt, zeigt sie ebenfalls eine tief dunkelrothe Färbung, unter Abscheidung rother Flocken.

Mit concentrirter Schwefelsäure bilden die gelben Krystalle ein farbloses Sulfat, welches mit Wasser wieder leicht dissociirt. Aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure fällt bei Wasserzusatz die Base als gelber, flockiger Niederschlag zum grössten Theil aus. Die Fällung wird vervollständigt, wenn man die Säure abstumpft.

Die Mutterlauge Y (s. oben) wurde nun angesäuert und dann mit Natriumnitritlösung versetzt, wodurch ein weisser, mit einem Stich in's Gelbliche gefärbter Niederschlag ausfiel. (Gewicht 0.25 g, Schmp. 187–188°.)

Aus Alkohol krystallisirt, erhielt man schöne, glänzende, strohgelbe Nadelchen, welche typisch die Liebermann'sche Reaction zeigten. Schmp. 193–194°.

(Vor dem Schmelzen wird die Substanz dunkel und kriecht zusammen.)

0.1252 g Subst.: 0.2562 g CO₂, 0.0612 g H₂O.

COOH.C₆H₄[N(NO)]C₂H₅. Ber. C 55.66, H 5.15.

Gef. » 55.88, » 5.46.

Die Krystalle (IV) sind somit das Nitrosamin von *p*-Monoäthylamino-benzoësäure.

Der in Natronlauge unlösliche Theil U (I) (S. 4297) = 1.75 g vom Schmp. ca 70°, gab die Liebermann'sche Reaction grün. Es schien also ein Gemisch zu sein und wurde deshalb mit concentrirter Salzsäure gekocht. Es trat eine Gasentwicklung auf, und alles löste sich glatt. Nun wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und schliesslich mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Es fiel ein intensiv gelber Niederschlag aus, der, filtrirt, getrocknet und gewogen, das Gewicht 1 g und den Schmp. ca. 93° ergab. (Niederschlag (II).)

Aus Toluol erhielt man schöne gelbe Kryställchen mit blauviolettem Schimmer vom Schmp. 95° (Gewicht 0.85 g.) (Krystalle B II). Sie sind in verdünnter Salzsäure leicht löslich; in der Lösung entsteht mit Natriumnitritlösung ein dicker, gelber Niederschlag, der abfiltrirt, getrocknet und gewogen wurde. Aus Alkohol krystallisirt, erhält man schöne, strohgelbe Nadeln vom Schmp. $119.5-120$

Die Krystalle B II geben ferner, mit Zink und Salzsäure reducirt, Safranin- und Indamin-Reaction, durch Kochen mit Kaliumbichromat deutlichen Chinongeruch.

Nach Schmelzpunkt und Eigenschaften gleichen die Krystalle B II denen des schon bekannten *p*-Nitro-äthylanilins. Zur genauen Identificirung wurde dieses synthetisch dargestellt¹⁾.

Es glich vollständig dem bei der Nitrosirung von Diäthylaminobenzoëssäure erhaltenen. Das synthetisch dargestellte Nitroäthylanilin wurde auch mit Natriumnitrit in das entsprechende Nitrosamin verwandelt und auch hier die Identität festgestellt.

Die Mutterlauge M, S. 4297, wurde mit Kaliumacetat versetzt. Der abgeschiedene gelbbraune Niederschlag wog 1 g und zeigte den Schmp. ca. 100° . (Niederschlag Ra, V und VI.)

Der Niederschlag Ra (V und VI) wurde mit doppeltnormaler Natronlauge gut verrührt. Ein Theil gieng in Lösung, ein Theil blieb ungelöst zurück (Unlöslicher Rückstand P, VI s. unten.)

Die Lösung wurde unter Eiskühlung mit Salzsäure neutralisirt, der ausgefallene röthlich-gelbe Niederschlag aus Ligroïn krystallisirt. Man erhielt so prachtvolle, röthlich gelbe, glänzende, bis 1 cm lange Nadeln vom Schmp. 117° und vom Gewicht 0.68 g (Krystalle V)¹⁾

0.1919 g Sbst.: 0.3866 g CO_2 , 0.0998 g H_2O . — 0.1647 g Sbst.: 17.8 ccm N (23° , 731 mm).

$\text{COOH.C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{NO}_2$. Ber. C 55.40, H 5.80, N 11.70.

Gef. » 54.95,¹⁾ » 5.82, » 11.76.

Die Krystalle V sind somit *o*-Nitro-diäthylaminobenzoëssäure..

Mit Zink und Salzsäure reducirt, giebt die Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, sofort eine tief dunkelrothe Färbung. Mit Natriumnitrit versetzt, giebt diese Lösung ebenfalls eine rothe Färbung.

Der in Natronlauge unlösliche Theil P, VI (s. oben) wog 0.2 g und zeigte den Schmp. $72-73^{\circ}$. Aus Ligroïn erhält man schwefelgelbe, monokline Nadeln vom Schmp. $77-78^{\circ}$, die, mit Zink und Salzsäure reducirt, folgende Reactionen zeigen:

- Mit Eisenchlorid Rothfärbung, dann Fällung;
- mit unterchlorigsauerm Natrium Braunfärbung;
- mit chromsaurem Kalium Violettfärbung;
- mit Jod und Kupferlösung Rothfärbung.

¹⁾ Diese Berichte 17 287 [1884].

Der Schmelzpunkt und die Reactionen entsprechen genau dem *p*-Nitrodiäthylanilin. Alle Reactionen wurden mit Typ neben einander verglichen.

Resultat:

Aus 3 g *p*-Diäthylaminobenzoësäure, mit 4 Mol. = 5 g Nitrit und Salzsäure versetzt, erhielt man:

I. Als ursprüngliches Reactionsproduct:

1. $C_6H_3(NH.C_2H_5)(NO_2).COOH$,
roh 0.46 g, Schmp. 225°,
rein 0.35 », » 239–240°.

2. $C_6H_4[N(NO)](C_2H_5)NO_2$,
roh 1.15 g, Schmp. 70°.

3. $C_6H_4[N(NO)](C_2H_5).COOH$,
roh 0.25 g, Schmp. 187–188°,
rein 0.2 », » 193–194°.

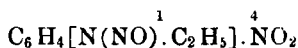
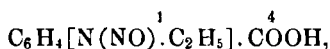
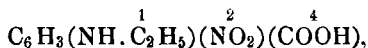
4. $C_6H_4[N(C_2H_5)_2].NO_2$,
roh 0.2 g, Schmp. 72–73°,
rein 0.12 », » 77–78°.

5. $C_6H_3[N(C_2H_5)_2](NO_2).COOH$,
roh 0.8 g, Schmp. 113°,
rein 0.68 », » 117°.

II. Isolirt in Form von:

$C_6H_4(NH.C_2H_5)NO_2$,
roh 1 g, Schmp. 93°,
rein 0.85 », » 95°.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Diäthylaminobenzoësäure bei –6° mit 2 Mol. Nitrit nitrosirt. Ich erhielt dann:



und $C_6H_4[N(C_2H_5)_2].NO$.

Hrn. Professor Dr. Eugen Bamberger bin ich für die fruchtbringende Anleitung und den aufopfernden Beistand zu innigstem Danke verpflichtet.

Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.