

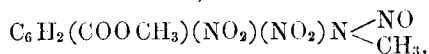
88. Frédéric Reverdin und A. de Luc: Nitrierung des Methylesters der 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure.

(Eingegangen am 20. Januar 1908.)

Die Versuche, die der eine von uns ¹⁾ früher und diejenigen, die wir seither angestellt haben, um in die 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoesäure eine zweite Nitrogruppe einzuführen, haben gezeigt, daß nach unseren Experimenten dieses Ziel nicht erreichbar ist. Es fand stets, je nach den Bedingungen, unter welchen wir arbeiteten, entweder Abspaltung der COOH-Gruppe (Bildung von Nitroderivaten des Dimethylanilins) oder einer CH₃-Gruppe (Bildung von Nitro-monomethylaminobenzoesäure) oder endlich beider Gruppen (Bildung von Nitroderivaten des Monomethylanilins) statt.

Es erschien uns indessen interessant, das Verhalten des Methylesters dieser Säure bei der Nitrierung vergleichend zu untersuchen, und wir werden uns hier darauf beschränken, die Ergebnisse unserer Versuche anzugeben, indem wir für die analytischen Daten und genaue Ausführung auf unsere an anderem Orte ²⁾ erschienene Abhandlung verweisen.

Nitriert man diesen Ester in essigsaurer Lösung mittels Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52, dafür sorgend, daß die Temperatur von 45° nicht überschritten wird, oder löst man den Ester in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 und läßt die Reaktion sich selbst vollziehen (hierbei steigt die Temperatur auf 85°), so bildet sich bei gleichzeitiger Entwicklung von roten Dämpfen der Methylester der 3.5-Dinitro-4-nitroso-methylamino-1-benzoesäure,



Dieser Körper, der in Essigsäure und Benzol in der Kälte und in Alkohol in der Wärme löslich ist, zeigt in charakteristischer Weise die Liebermannsche Reaktion. Er ist eine citronengelbe, in Blättchen krystallisierende Substanz vom Schmp. 88°. Seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von alkoholischer Natronlauge intensiv rotviolett.

Mit Salzsäure in der Wärme wird er entnitrosiert und teilweise verseift; es bildet sich die 3.5-Dinitro-4-monomethylamino-1-benzoesäure, Schmp. 223—224°, und deren Methylester vom Schmp. 123—124°. Dieser Ester bildet sich ebenfalls beim Kochen des Esters vom Schmp. 88° mit Phenol.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2442 [1907].

²⁾ Bull. Soc. Chim. France [4] **3**, 126 [1908].

Andererseits erhält man durch Kochen mit Sodalösung oder durch Behandeln mit alkoholischer Natronlauge in der Kälte die schon bekannte 4-Oxy-3,5-dinitro-1-benzoesäure vom Schmp. 245°, was uns erlaubte, die Konstitution unseres Körpers festzustellen.

Wenn man den Methylester der 3-Nitro-4-dimethylamino-1-benzoesäure mit einem Gemisch gleicher Teile konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 nitriert und die Temperatur nicht über 70—75° steigen läßt, oder wenn man ihn in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 einträgt und zwar unterhalb 20°, so bildet sich der Methylester der 3,5-Dinitro-4-nitromethylamino-1-benzoesäure, $C_6H_2(COOC_2H_5)(NO_2)(NO_2)N \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$.

Dieser Ester krystallisiert aus Benzol und Ligroin in beinahe farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen von Schmp. 126°; er ist in den verschiedenen Lösungsmitteln etwas weniger löslich, als der Ester vom Schmp. 88°, und seine alkoholische Lösung färbt sich ebenfalls mit alkoholischer Natronlauge schön rotviolett.

Es bilden sich auch bei dieser Nitrierung nebenbei kleine Mengen der 3-Nitro-4-monomethylamino-1-benzoesäure.

Die dem Methylester der 3,5-Dinitro-4-nitromethylamino-1-benzoesäure entsprechende Säure krystallisiert in citronengelben Blättchen vom Schmp. 200°.

Die Einwirkung von alkoholischer Natronlauge und von Phenol auf den Ester vom Schmp. 126° führt zu denselben Derivaten wie beim Ester vom Schmp. 88°; er hat also eine ähnliche Konstitution.

Fügt man endlich zu der schwefelsauren Lösung des Methylesters der 3-Nitro-4-dimethylamino-1-benzoesäure bei einer Temperatur, die 35—40° nicht übersteigen darf, Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52, so erhält man in kleinen, prismatischen, citronengelben Krystallen vom Schmp. 145° den Methylester der 3-Nitro-4-monomethylamino-1-benzoesäure.

Die erste Einwirkung der Salpetersäure bei der Nitrierung des Methylesters der 3-Nitro-4-dimethylamino-1-benzoesäure besteht also darin, eine der zwei an den Stickstoff gebundenen Methylgruppen abzuspalten. Dies ist auch die Erklärung für die Tatsache, daß die von uns erhaltenen und beschriebenen Verbindungen Derivate der Monomethylamino- und nicht der Dimethylamino-benzoesäure sind.

Laboratorium für Organische Chemie der Universität Genf.