

1 g *o*-Aminobenzophenon wurde mit 11.4 ccm schwefelsaurer Sulfomonopersäurelösung übergossen, wobei es sich für einen Moment vollständig löste, um gleich darauf als Sulfat wieder auszukristallisieren. Letzteres wurde durch Zusatz von 20 ccm Wasser zerlegt und die suspendierte Base erst bei Zimmertemperatur 7 Stunden geschüttelt, dann noch 2 Tage bei der nämlichen Temperatur stehen gelassen. Das sich allmählich dunkelbraun färbende Reaktionsprodukt ergab ein Ätherextrakt, das — getrocknet und vom Lösungsmittel befreit — ein dunkelbraunes, zähflüssiges, beim Reiben und bei niederer Temperatur zum Teil erstarrendes Öl im Gewicht von 0.95 g hinterließ. Nachdem es in heißem Petroläther unter Zusatz von Tierkohle gelöst war, schieden sich beim Erkalten 0.45 g Krystalle aus, welche offensichtlich nicht homogen waren und leicht in das Hauptprodukt — große, hellgelbe Prismen von Phenylanthranil (0.4 g, Schmp. 50°) — und 0.05 g unverändertes Aminobenzophenon zerlegt werden konnten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Petroläther war das Phenylanthranil analysenrein und schmolz genau wie ein aus *o*-Nitrobenzophenon hergestelltes Präparat und wie eine Mischung beider.

0.0858 g Subst.: 5.8 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{13}H_9NO$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.32.

Mit neutraler Sulfomonopersäurelösung konnte die Oxydation des *o*-Aminobenzophenons zum *Iz*-Phenylbenzisoxazol nicht bewerkstelligt werden.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Eidgen. Polytechnikums.

256. Frédéric Reverdin und A. de Luc: Die Nitrierung der *p*-Diäthylamino-benzoesäure.

(Eingegangen am 30. April 1909.)

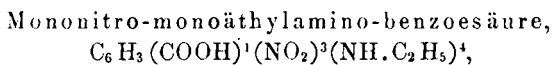
Bei unseren früheren Untersuchungen¹⁾ über die Nitrierung der *p*-Dimethylamino-benzoesäure und ihres Methylesters haben wir eine Mononitroverbindung erhalten, die einer weiteren Nitrierung nicht fähig war, ohne daß die eine der beiden an Stickstoff

¹⁾ F. Reverdin und Delétra, diese Berichte **39**, 971 [1906]; F. Reverdin, *ibid.* **40**, 2442 [1907]; F. Reverdin und A. de Luc, *ibid.* **41**, 501 [1908].

gebundenen Methylgruppen eliminiert wurde; wir erhielten damals also leicht eine Mononitro-dimethylamino-benzoesäure oder noch leichter ihren Methylester, aber die direkte Herstellung höher nitrierter Produkte daraus war nicht möglich.

Bei der Wiederholung dieser Versuche mit der Diäthylamino-benzoesäure haben wir zu unserer Überraschung festgestellt, daß diese Säure sich nicht wie ihr Dimethylhomologes verhält, daß vielmehr bei ihr schon während der ersten Phase der Nitrierung die eine der beiden Äthylgruppen abgestoßen wird, so daß man bei der Nitrierung der Diäthylaminobenzoesäure und ihres Äthylesters stets, trotz aller Anstrengungen die Reaktion zu mäßigen, als erstes Reaktionsprodukt die Mononitroverbindung der Monoäthylamino-benzoesäure erhält. Unter Bedingungen, bei denen bei der Dimethylaminobenzoesäure die Stickstoffgruppe intakt bleibt, wird bei dem Diäthylderivat also schon eine Spaltung an dieser Stelle bewirkt.

Wenn man die Diäthylamino-benzoesäure in 3 Teile 30-prozentiger Salpetersäure einträgt und die Temperatur auf 10° hält, verwandelt sie sich zuerst in ein Nitrat, das citronengelbe Nadelchen darstellt; man läßt dann die Temperatur auf 25—30° steigen, hierbei erfolgt Lösung, und wenn man alsdann in Wasser gießt, erhält man ein Produkt, das teilweise in Sodalösung löslich ist. Diese Lösung liefert, mit Salzsäure gefällt, eine Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure und dann aus 50-prozentigem Alkohol citronengelbe Nadeln, die bei 239—240° schmelzen und mit der



die bereits von Baudisch²⁾ dargestellt wurde, identifiziert werden konnten.

Wenn man die Arbeitsbedingungen ändert, z. B. die Temperatur auf 55—60° erhöht oder auf 20° ermäßigt, wenn man in essigsaurer Lösung unter Verwendung von Salpetersäure der Dichte 1.52 arbeitet, oder in schwefelsaurer Lösung mit 60-prozentiger Salpetersäure, wie wir es bei unseren Untersuchungen über die Nitrierung der Dimethylaminobenzoesäure getan haben, — stets erhält man in dem vorliegenden Falle in einer Ausbeute von 50—60% des Ausgangsmaterials die Mononitro-monoäthylamino-benzoesäure, unter Abstoßung der einen Äthylgruppe.

Um diese Säure zu charakterisieren, haben wir sie mittels Alkohol und Schwefelsäure in ihren Äthylester verwandelt, der citro-

¹⁾ Diese Berichte 39, 4297 [1906].

nengelbe Nadeln vom Schmp. 92° bildet und in Wasser wie Alkalien unlöslich, dagegen in Alkohol und in Essigsäure löslich ist.

0.1585 g Subst.: 17.5 ccm N (20° , 711 mm).

$C_{11}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.80.

Der bei der Nitrierung erhaltene, in Soda unlösliche Anteil löst sich in Eisessig bei Wasserbadtemperatur auf; beim Erkalten fallen daraus gelbe Nadeln vom Schmp. 80° , die sich als

Dinitro-diäthylanilin, $C_6H_3(NO_2)_2^{1,3}[N(C_2H_5)_2]^4$,

erwiesen, das bereits von Romburgh¹⁾ beschrieben ist. Aus dem Filtrat von diesem Körper konnte durch Wasserzusatz noch eine dritte Verbindung erhalten werden, die nach der Reinigung citronengelbe Krystalle bildete und bei 113 – 114° schmolz; sie entspricht dem

Dinitro-monoäthylanilin, $C_6H_3(NO_2)_2^{1,3}(NH.C_2H_5)^4$,

das von dem gleichen Autor¹⁾ beschrieben wurde.

Die Mutterlaugen ergaben beim Einengen endlich noch einen Körper vom Schmp. 84° , seidenglänzende, gelbe Nadeln: Trinitro-monoäthylanilin¹⁾, $C_6H_2(NO_2)_3^{1,3,5}(NH.C_2H_5)^4$.

In einem einzigen Falle konnten wir als Nitrierungsprodukt auch das Mononitro-diäthylanilin fassen, das gelbe Nadeln vom Schmp. 77 – 78° bildet und nach der Formel $C_6H_4(NO_2)^1[N(C_2H_5)_2]^4$ zusammengesetzt ist; es wurde bereits von Lippmann und Fleißner²⁾, sowie von Groll³⁾ beschrieben; auch Baudisch (l. c.) hatte seine Bildung bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diäthylaminobenzoessäure beobachtet. Von allen den erwähnten, in Soda unlöslichen Produkten ist das Dinitrodiäthylanilin in der größten Menge vorhanden.

Aus unseren früheren Untersuchungen wissen wir, daß der Methyl-ester der Dimethylaminobenzoessäure sich noch leichter nitrieren läßt als die Säure selbst, und daß man hierbei in einer fast theoretischen Ausbeute ein Mononitroderivat erhält, in dem noch die beiden am Stickstoff befindlichen Methylgruppen enthalten sind. Auf Grund dieser Tatsache erwarteten wir, daß auch der Äthylester der Diäthylaminobenzoessäure sich analog verhalten würde.

Dieser Ester wurde bereits von Michael und Wing⁴⁾ dargestellt, die ihn als eine Flüssigkeit beschrieben, während ihn später Colin⁵⁾ fest, Schmp. 43° , erhielt. Er bildet sich nach dem üblichen Verfahren aus der Säure, Alkohol und einem großen Überschuß

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-bas **2**, 40, 104, 107 [1883].

²⁾ Monatsh. für Chem. **4**, 293 [1883].

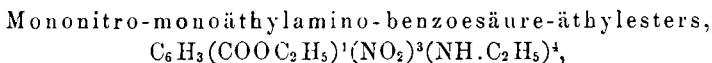
³⁾ Diese Berichte **19**, 199 [1866].

⁴⁾ Amer. Chem. Journ. **7**, 197.

⁵⁾ Amer. Chem. Journ. **9**, 331.

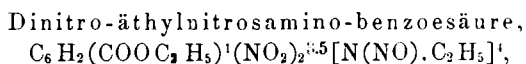
konzentrierter Schwefelsäure, besser aber und in guter Ausbeute bei Anwendung nur $\frac{1}{2}$ Teiles der letzteren auf einen Teil der Aminosäure.

Wider unser Erwarten verhielt sich dieser Ester bei der Nitrierung anders, wie wir auch dabei verfahren (konzentrierte Salpetersäure, D. 1.52, allein bei 25° oder in Mischung mit konzentrierter Schwefelsäure resp. Eisessig bei 30°); wir erhielten stets ein Produkt, dem die eine der beiden an Stickstoff gebundenen Äthylgruppen fehlte, das bei 92° schmolz und dem die Konstitution des



zukam.

Die bei der Nitrierung in Eisessig beim Verarbeiten hinterbliebenen Mutterlaugen ergaben ein in citronengelben Blättchen kristallisierendes Produkt vom Schmp. 72° , das nach Analyse und Konstitutionsbestimmung der Äthylester der



war.

0.1192 g Subst.: 19.8 ccm N (21° , 714 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_4$. Ber. N 17.94. Gef. N 17.73.

Diese Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heißem, dagegen löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; sie gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion sehr deutlich, ferner eine schöne rotviolette Färbung bei Zugabe von alkoholischem Kali zu ihrer alkoholischen Lösung.

Daneben entsteht das Trinitro-monoäthylanilin vom Schmp. 84° , von dem schon oben die Rede war, und das das Hauptprodukt bildet, wenn man den Ester mit konzentrierter Salpetersäure der D. 1.52 allein bei 30° nitriert oder in Gegenwart von Eisessig.

Das Nitrosamin der Formel $\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO C}_2\text{H}_5)^1(\text{NO}_2)_2^{3,5}[\text{N}(\text{NO}).\text{C}_2\text{H}_5]^4$ dagegen entsteht vorwiegend nach folgender Vorschrift:

Man löst 10 g des Äthylesters in 70 ccm Essigsäure und fügt allmählich 50 ccm Salpetersäure, D. 1.52, unter Kühlung hinzu, man bringt dann die Temperatur auf 35° ; hier entweichen rote Dämpfe, die Temperatur steigt von selbst auf 84° , um dann wieder zu sinken; man gießt in Eiswasser; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt dann die Verbindung bei 72° .

Dieses Nitrosoamin liefert bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure, D 1.52, bei gewöhnlicher Temperatur das entsprechende Nitramin, das in farblosen, perlmutterglänzenden, bei 96° schmelzenden Blättchen kristallisiert.

Dinitro-monoäthylnitramino-benzoesäure-äthylester,
 $C_6H_2(COOC_2H_5)(NO_2)_2^{3,5}[N(NO_2).C_2H_5]^4$.

0.1496 g Subst.: 23.3 ccm N (19°, 709 mm).

$C_{11}H_{12}O_8N_4$. Ber. N 17.07. Gef. N 16.72.

Unlöslich in Wasser, löslich in der Kälte in den üblicher. organischen Lösungsmitteln; gibt mit alkoholischem Kali eine rotviolette Färbung und entsteht auch bei der Nitrierung des Äthylesters der Mononitromonoäthylaminobenzoesäure in Schwefelsäure-Lösung mit einer Mischung aus gleichen Teilen konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure, wenn man die Temperatur auf 60° steigen läßt.

Die Konstitution dieser beiden Verbindungen wurde durch die Tatsache bewiesen, daß das Nitrosamin beim Kochen mit Sodalösung (und Ansäuern mittels Salzsäure) die schon bekannte, bei 245° schmelzende 3.5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure lieferte.

Wenn man das Nitrosamin mit verdünnter Salzsäure (1 : 3) kocht, erhält man unter Abspaltung der Nitroscgruppe und Verseifung die 3.5-Dinitro-4-monoäthylamino-benzoesäure, die nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol citronengelbe Nadeln vom Schmp. 196° bildet.

0.1208 g Subst.: 18 ccm N (12°, 708 mm).

$C_9H_9O_6N_3$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.46.

Diese Säure ist wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin, löslich in Eisessig.

Dem Reaktionsprodukt ließ sich noch, aus dem in Soda unlöslichen Anteil, eine Verbindung entziehen, die sich als der entsprechende Äthylester erwies; er schmilzt bei 106°, bildet kleine Rhomboeder, die in kaltem Alkohol unlöslich sind, sich dagegen in heißem lösen, ferner auch in Benzol, Ligroin und Essigsäure.

0.1050 g Subst.: 14 ccm N (14°, 709 mm).

$C_{11}H_{13}O_6N_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 14.66.

Wenn man das oben beschriebene Nitramin mit Sodalösung kocht, erhält man unter Verseifung die

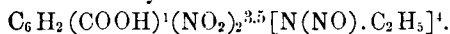
3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure,

die in heilgelben Blättchen krystallisiert und bei 181° schmilzt; sie ist unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heißem, löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich auch in Benzol und Ligroin. Ihre alkoholische Lösung färbt sich bei Zugabe von Alkali violettrot.

Zur Vervollständigung haben wir auch die Nitrierung der 3-Nitro-4-monoäthylamino-benzoesäure studiert und dabei festgestellt, daß, wenn man in Eisessig mit Salpetersäure, D. 1.52, arbeitet und die

Temperatur auf 45° steigen läßt, man ein in Soda teilweise lösliches Produkt erhält. Wenn man die sodaalkalische Lösung mit Salzsäure fällt, erhält man eine gelbe Substanz, die in feinen Blättchen kristallisiert und bei 152° zu schmelzen beginnt, um sich bei höherer Temperatur zu zersetzen. Sie ist die

3.5 Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure,



0.1088 g Subst.: 19.5 ccm (12°, 708 mm).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_4$. Ber. N 19.72. Gef. N 19.81.

Diese Säure ist löslich in Alkohol, Essigsäure und warmem Benzol, unlöslich in Ligroin. Sie gibt die Liebermannsche Reaktion sehr schön, ferner eine rotviolette Färbung bei Zugabe von Alkohol zu ihrer alkoholischen Lösung.

Bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure gibt sie die entsprechende Nitraminosäure vom Schmp. 181° die wir schon früher angetroffen haben, die aber nach dieser Methode vollständig weiß erhalten wird.

Außerdem haben wir aus dem sodalöslichen Anteil die 3.5 Dinitro-4-monoäthylamino-benzoesäure isolieren können, Schmp. 196°, aber das Nitrosoprodukt ist in bei weitem größeren Mengen vorhanden.

Der sodaunlösliche Teil endlich besteht zu etwa 50 % aus 1.3-Dinitro-4-monoäthylanilin, Schmp. 113—114°.

Aus diesen Untersuchungen folgt, daß die Diäthylaminobenzoesäure eine der beiden Äthylgruppen weniger fest an den Stickstoff gebunden enthält, als die entsprechende Dimethylaminosäure eine der beiden Methylgruppen. Abgesehen von dem Mononitroderivat der Diäthylaminobenzoesäure (resp. dem zugehörigen Ester), die wir durch direkte Nitrierung nicht erhalten konnten, entsprechen alle anderen Verbindungen dieser Abhandlung denjenigen, die wir in den vorhergehenden Untersuchungen über die Dimethylaminobenzoesäure kennen gelernt haben.

Genf, April 1909, Laboratorium für Organ. Chemie, Universität.