

Besonders hervorzuheben ist, daß alle im Vorhergehenden durch Kleindruck gekennzeichneten Substanzen, da sie kein besonderes Interesse darboten, nur flüchtig bearbeitet worden sind.

Den HHrn. Dr. Baudisch und besonders Dr. Blangey spreche ich für ihre Unterstützung wärmsten Dank aus.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium d. Eidgenöss. Polytechnikums.

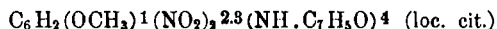
288. Frédéric Reverdin: Über ein Trinitro-*p*-anisidin.

(Eingegangen am 6. Juni 1910.)

Das Trinitro-*p*-anisidin wurde zum ersten Mal in einer Arbeit erwähnt, die gemeinsam mit A. de Luc ausgeführt wurde und von der Nitrierung einiger *p*-Aminophenol-Derivate¹⁾ handelt. Die Untersuchung der sehr interessanten Verbindungen, die es liefert, ist noch nicht beendet und wird der Gegenstand einer späteren Publikation sein. In dieser Abhandlung werde ich mich darauf beschränken, die Darstellung des Trinitro-*p*-anisidins zu beschreiben und, um es besser zu charakterisieren, seine Eigenschaften und diejenigen einiger Derivate angeben.

Die in Frage stehende Base wurde durch schwefelsaure Verseifung eines Derivats erhalten, das sich in kleiner Menge bei der Nitrierung des Monobenzoyl-*p*-anisidins in Essigsäureanhydrid mit $\text{HNO}_3, D = 1.52$, bildete. Die Ausbeute war aber sehr klein, und die Analyse des Produkts ließ zu wünschen übrig. Wir haben es seitdem unter besseren Bedingungen hergestellt, und eine neue Analyse hat unsere Vermutung darüber bestätigt.

Darstellung (unter Mitarbeiterschaft von A. de Luc). Nitriert man Benzoyl-*p*-anisidin mit $\text{HNO}_3, D = 1.4$, unter Erhitzen im Wasserbad bei 70–80°, so erhält man ein Dinitroderivat vom Schmp. 185°, das der Formel



entspricht. Diese Verbindung liefert durch nachfolgende Nitrierung die Substanz, welche durch schwefelsaure Verseifung das Trinitro-*p*-anisidin ergibt, das der Gegenstand dieser vorläufigen Untersuchung war.

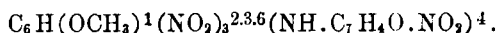
Man brachte 5 g obenstehender Verbindung in Lösung, indem man sie nach und nach in 50 ccm $\text{HNO}_3, D = 1.52$, bei 5–10° eintrug; dann wurde im Wasserbad bis gegen 60° erhitzt und diese Temperatur während ungefähr 5 Minuten beibehalten.

¹⁾ Diese Berichte 42, 1528 [1909].

Hierauf wurde in Eiswasser gegossen, filtriert, gewaschen und während einiger Stunden mit einer verdünnten Sodalösung kalt digeriert, um eine kleine Menge einer löslichen Substanz (Nitrobenzoesäure) zu entfernen, die sich zweifellos durch Verseifung und nachfolgende Nitrierung gebildet hatte. Der unlösliche Teil wurde aus Eisessig oder Aceton und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

Die erhaltene Verbindung stellt feine, verfilzte Nadeln dar, die in reinem Zustand durchaus weiß sind. Bei 242° sintern sie zusammen, um bei 247° ganz zu schmelzen. Der Körper ist löslich in heißer Essigsäure, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Ligroin. Es ist schwierig, ihn ganz zu reinigen; am besten kommt man durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol zum Ziel. Ferner bildet sich bei dieser Nitrierung gleichzeitig ein Produkt vom Schmp. 259°, auf welches wir im weiteren zurückkommen werden.

Die Verbindung vom Schmp. 247° ist, wie aus ihrer Analyse und der Konstitutionsbestimmung des Trinitro-*p*-anisidins, das sie liefert, hervorgeht, ein Trinitro-*m*-nitro-benzoyl-*p*-anisidin von der Formel:



0.1168 g Sbst.: 19 ccm N (23°, 714 mm).

$C_{14}H_9O_{10}N_5$. Ber. N 17.20. Gef. N 17.63.

Löst man 1 Teil dieses Derivats in 3 Volumteilen konzentrierter Schwefelsäure bei Wasserbad-Temperatur und gießt in Eiswasser aus, nachdem man die Lösung etwa eine halbe Stunde in der Wärme beließ, so erhält man einen leuchtend roten Niederschlag, der aus rohem Trinitro-*p*-anisidin besteht. Man erhält es in reinem Zustand durch Aufkochen mit Wasser, in dem es sich löst, oder mit Aceton in der Kälte.

Eigenschaften: Das Trinitro-*p*-anisidin schmilzt bei 127—128°; es krystallisiert aus Wasser in rotbraunen Nadeln mit grünem Metallreflex, ist leicht löslich in kaltem Aceton und Nitrobenzol, löslich in Benzol und Äther. Aus konzentriert-schwefelsaurer Lösung wird es durch Wasser als Base ausgefällt.

0.0478 g Sbst.: 9.8 ccm N (25°, 713 mm).

$C_7H_6O_7N_4$. Ber. N 21.70. Gef. N 22.04.

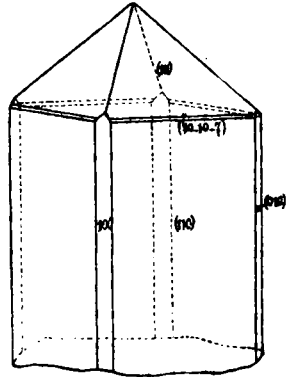
Beim Verarbeiten von etwa 20 g des Nitroanisidins erhielt ich durch langsames Verdunsten seiner Lösung in Aceton sehr schöne rotbraune Krystalle, deren krystallographische Masse Hr. Sabot, Assistent von Prof. L. Duparc, bestimmt hat. Sein Bericht darüber lautet:

»Das Trinitro-*p*-anisidin stellt kleine rotbraune Krystalle von 2—5 mm Länge dar, die zu Bündeln gruppiert sind. Die Flächen zeigen grünlichen Reflex und sind oft gestreift und geätzt. Die Kanten sind leicht abgerundet,

welcher Umstand uns bei der Winkelmessung einiger der kleinen Rhombenflächen ziemlich Schwierigkeiten verursacht hat.

Orthorhombisches System: $a : b : c = 0.738287 : 1 : 0.812027$. Die Prismenflächen (110) sind sehr gut entwickelt, wie auch die Pyramide (111). Die Pinakoide (100) (010) und die Pyramide (10-10-7) sind sehr kleine Flächen, welche die Kanten abstumpfen. Die Messungen wurden an zwei Krystallen ausgeführt. Untenstehende Zahlen sind das Mittel von 24 Bestimmungen.

Winkel	Beobachtet	Berechnet
(111) $(\bar{1}\bar{1}1)$	107° 38'*	—
(111) $(\bar{1}\bar{1}1)$	80° 59'—1	—
(110) $(\bar{1}\bar{1}0)$	72° 53'	72° 52' 35"
(111) $(\bar{1}\bar{1}1)$	57° 18'	57° 17' 32"
(10-10-7) (111)	9° 11'	9° 4' 15"α.



Derivate. — Acetyl-trinitro-*p*-anisidin. — Hergestellt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer sehr kleinen Menge konzentrierter Schwefelsäure, stellt es schöne weiße Nadeln vom Schmp. 242° dar. Es krystallisiert aus verdünnter Essigsäure oder verdünntem Aceton, ist etwas löslich in kochendem Wasser, unlöslich oder sehr wenig löslich in Benzol und Äther.

0.1109 g Sbst.: 18.3 ccm N (18°, 715 mm).-

$C_9H_8O_3N_4$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.22.

Eine der Nitrogruppen dieses Trinitro-*p*-anisidins ist sehr beweglich; man erhält diazotierbare Körper, in welchen eine Nitrogruppe durch die bezüglichen Reste substituiert ist, wenn man auf dasselbe verschiedene Basen einwirken läßt.

Anilin-Derivat. — Es bildet sich, wenn man das Trinitro-*p*-anisidin in überschüssigem Anilin löst und auf dem Wasserbad erwärmt. Man gießt in Wasser, entfernt das Anilin durch Salzsäure und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Braune glänzende Nadeln mit grünem Metallreflex, leicht löslich in Essigsäure, Äther und Benzol in der Kälte. Schmp. 148°.

0.1080 g Sbst.: 18.3 ccm N (17.5°, 712 mm).

$C_{13}H_{12}O_5N_4$. Ber. N 18.42. Gef. N 18.66.

Außerdem wurde aus dem Reaktionsprodukt eine kleine Menge einer Substanz gewonnen, die in verfilzten Nadeln krystallisiert, unscharf gegen 230° schmilzt und die vielleicht ein entsprechendes Diphenylamin darstellt.

p-Toluidin-Derivat. — Kleine prismatische, braune Krystalle mit grünem Metallreflex. Krystallisiert aus Alkohol und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die früher genannte Verbindung. Schmp. 139°.

0.1180 g Sbst.: 19.2 ccm N (17°, 713 mm).

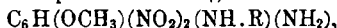
$C_{14}H_{14}O_5N_4$. Ber. N 17.61. Gef. N 17.97.

Mono-methylamin-Derivat. — Schöne violette Nadeln, krystallisiert gut aus Alkohol; kalt löslich in Essigsäure und Benzol, wenig in Äther. Schmp. 199—200°. Dieses Produkt wurde erhalten durch Erwärmen im Wasserbad der alkoholischen Lösung des Trinitro-*p*-anisidins, die in leichtem Überschuß mit 33-prozentiger Monomethylaminlösung versetzt war.

0.1264 g Sbst.: 26.8 ccm N (18.5°, 716 mm).

$C_8H_{10}O_3N_4$. Ber. N 23.14. Gef. N 23.40.

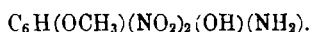
Alle diese Körper entsprechen der allgemeinen Formel:



in welcher R.NH den Rest der angewandten Basen bedeutet.

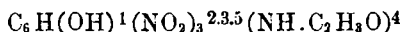
Läßt man endlich in alkoholischer Lösung auf das Trinitro-*p*-anisidin bei Wasserbad-Temperatur essigsäures Natrium einwirken, so bildet sich bald ein rotbrauner Niederschlag, der aus dem Natriumsalz eines Derivats besteht, in welchem eine Nitrogruppe durch ein Hydroxyl ersetzt worden ist. Dieses in Wasser leicht lösliche Salz liefert auf Salzsäure-Zusatz schöne braune Nadeln mit grünem Metallreflex, die in heißem Alkohol löslich sind. Daraus krystallisiert die in Rede stehende Verbindung sehr gut. Sie ist löslich in kaltem Benzol und in Essigsäure, weniger gut in Äther. Schmp. 161°.

Mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure behandelt, gibt sie ein Derivat, das aus heißem Wasser in kleinen weißen Nadeln vom Schmp. 193—194° krystallisiert und nicht mehr diazotierbar ist. Das oben genannte Hydroxylderivat ist ein Dinitro-hydroxy-*p*-anisidin der Formel

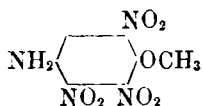


Ich beabsichtige festzustellen, welches die so leicht bewegliche Nitrogruppe ist. Aus Analogie mit bekannten Tatsachen ist es wahrscheinlich, daß es diejenige Nitrogruppe ist, welche sich in Orthostellung zum Amid befindet.

Konstitution. Meldola und Kuntzen¹⁾ gelang es kürzlich, durch Methylierung des Silbersalzes vom Acetyl-trinitro-*p*-aminophenol der Formel:



ein Acetyl-trinitro-*p*-anisidin zu erhalten, das bei 194° schmilzt. Dies liefert durch schwefelsäure Verseifung eine Base vom Schmp. 138—139°, welche verschieden ist von derjenigen, die ich selbst hergestellt habe. Daraus folgt, daß mein Trinitro-*p*-anisidin der Konstitutionsformel



entspricht, einer Formel, die verschieden ist von derjenigen, welche ich in meinen vorangehenden Publikationen (loc. cit.) als die wahr-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 97, 444 [1910].

scheinlichste angegeben habe, bevor die Sache eingehender untersucht war.

Man erhält aus den Mutterlaugen der schwefelsauren Verseifung durch Konzentration *m*-Nitro-benzoesäure, was die am Anfang angegebene Formel für das Trinitro-nitrobenzoyl-*p*-anisidin rechtfertigt.

Was den Körper anbetrifft, der durch eine Nebenreaktion bei der Nitrierung des Benzoyl-*p*-anisidins sich bildet und bei 259° schmilzt, so krystallisiert er gut in blaßgelben seidigen Nadeln aus Nitrobenzol, in welchem er, wie auch in Essigsäureanhydrid, löslicher ist als das Derivat vom Schmp. 247°. Ich erhielt ihn auch in schönen prismatischen, schwefelgelben Nadeln, wenn ich ihn aus Aceton krystallisieren ließ, in welchem er übrigens wenig löslich ist. Er ist unlöslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Er unterscheidet sich von der bei 247° schmelzenden Substanz durch seine Färbung, seinen geringeren Stickstoffgehalt und auch dadurch, daß er in keiner Weise von Schwefelsäure im Wasserbad angegriffen wird. Seine Analyse ergab folgende Resultate:

0.1180 g Sbst.: 0.1937 g CO₂, 0.0254 g H₂O. — 0.1246 g Sbst.: 18.1 ccm N (14°, 705 mm).

C₁₄H₁₀O₈N₄. Ber. C 46.61, H 2.49, N 15.51.

Gef. » 46.75, » 2.76, » 15.47.

Diese Zahlen nähern sich ziemlich denjenigen, welche von der Formel für ein Trinitro-benzoyl-anisidin oder ein Dinitro-nitrobenzoyl-anisidin verlangt würden.

Wir behalten uns die nähere Untersuchung dieser neuen Verbindung vor, sowie auch die Darstellung anderer Derivate des neuen Trinitro-*p*-anisidins.

Genf. Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

289. O. Billeter: Über die Autoxydation der Dialkylthiocarbaminsäure-ester.

(Eingeg. am 6. Juni 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Eine kürzlich erschienene Mitteilung von Marcel Delépine an die Académie des sciences, die den in der Überschrift genannten Gegenstand behandelt¹⁾, veranlaßt mich, über eine schon vor Jahren unternommene Untersuchung zu berichten, auf die ich früher hingewiesen hatte²⁾, deren Veröffentlichung an leicht zugänglicher Stelle

¹⁾ Compt. rend. 150, 876. ²⁾ Diese Berichte 37, 4325 [1904].