

sucht, aber stets nur einen Körper erhalten, dessen Analyse auf einen Trinitro-diisobutyl-hydrochinonäther stimmte:

0.1658 g Sbst.: 0.2843 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O. — 0.1960 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 726 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 47.059, H 5.33, N 11.76.

Gef. » 46.90, » 6.09, » 12.25.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 96°. Die Stickstoffbestimmungen Schuberts sind nun ca. 2% zu hoch ausgefallen.

Der Tetranitro-diisobutyl-hydrochinonäther ist mithin aus der Reihe der chemischen Verbindungen zu streichen.

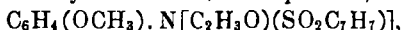
Wir haben uns bemüht, auch das Mono- und die Dinitroderivate darzustellen, erhielten aber nur zwei isomere Dinitroprodukte, von denen das eine bei 54—55°, das andere bei 120° schmilzt. Vermutlich ist das niedriger schmelzende die *ortho*-, das höher schmelzende die *para*-Verbindung.

Basel, Universitätslaboratorium.

#### 534. Frédéric Reverdin und Armand de Luc: Vergleichende Nitrierung einiger mono- und diacylierter aromatischer Amine.

(Eingegangen am 24. November 1910.)

In der Folge unserer Untersuchungen über die Nitrierung einiger Derivate des *p*-Aminophenols<sup>1)</sup> nahmen wir uns vor, in vergleichender Weise die Nitrierung einiger Mono- und Diacylderivate zu prüfen, um darüber klar zu werden, welchen Einfluß die Gegenwart der zweiten Acylgruppe am Stickstoff auf die Beständigkeit des Moleküls und die Orientierung der Nitrogruppen, die eingeführt werden, haben könnte. Wir verglichen in erster Linie die Nitrierung des 1-Methoxy-4-toluolsulfonylamino-benzols vom Schmp. 114° mit derjenigen seines Acetylderivats, Schmp. 148°, nämlich:



das schon von dem einen von uns<sup>2)</sup> beschrieben wurde. Die Nitrierung wurde in verschiedener Weise ausgeführt.

1. Indem man die Lösung von 1 Teil Substanz in 10 Teilen Eisessig in 5 Teile Salpetersäure, D = 1.52, eintrug und die Temperatur bei 20—30° hielt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 1523, 4109 [1909].

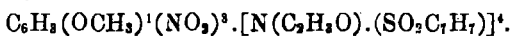
<sup>2)</sup> Arch. Sc. phys. et nat. Genève 27, 890 [1909].

Während unter diesen Bedingungen die Verbindung vom Schmp. 114°, wie wir schon früher bemerkten, ein bei 165—167 % schmelzendes Dinitroderivat der Formel



liefert, bleibt das Acetylderivat vom Schmp. 148° unverändert.

Arbeitet man mit den gleichen Mengenverhältnissen, läßt aber die Temperatur bis gegen 60°, wo man eine leichte Gasentwicklung bemerkt, steigen, so erhält man mit dem Monoacylderivat denselben Körper wie obenstehend, während mit dem Diacylderivat die Gasentwicklung erst bei 80° beginnt und sich nur ein Mononitroderivat bildet. Der neue Körper fällt, aus Alkohol und hierauf aus einer Benzol-Ligroin-Mischung umkrystallisiert, in farblosen Blättchen vom Schmp. 197° nieder und stellt das 1-Methoxy-3-nitro-4-[acetyl-toluolsulfonylamino]-benzol dar:



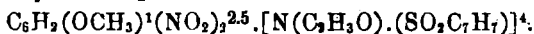
0.1193 g Sbat.: 8.4 ccm N (17°, 710 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{SN}_2$ . Ber. N 7.69. Gef. N 7.74.

Dieses Produkt, sogar in heißem Wasser unlöslich, löst sich in heißem Alkohol, Essigsäure, Benzol, Aceton, ist hingegen wenig löslich in Ligroin. Durch konzentriert-schwefelsaure Verseifung bei Wasserbad-Temperatur liefert es das schon von Hähle<sup>1)</sup> und Hinsberg<sup>2)</sup> beschriebene Mononitro-anisidin vom Schmp. 123°.

2. Trägt man die Monoacylverbindung in 5 Teile Salpetersäure,  $D = 1.52$ , in der Weise ein, daß die Temperatur 20° nicht übersteigt und steigert man sie hierauf bis zum Augenblick, wo eine leichte Gasentwicklung auftritt (55°) und gießt in Wasser, so gelingt es im Gegensatz zu dem, was wir in unserer letzten Publikation angaben<sup>3)</sup>, das 2.3-Dinitroderivat als Hauptprodukt und außerdem das 3-Mononitroderivat zu erhalten.

Die Diacylverbindung ergab uns unter den gleichen Bedingungen (die Temperatur kann jedoch in diesem Fall bis 65° gesteigert werden, bevor die Gasentwicklung beginnt) zwei Dinitroderivate. Nachdem das Nitrierungsprodukt in Wasser gegossen, filtriert und gewaschen war, wurde es in kochendem Alkohol aufgenommen, der es teilweise löst. Die filtrierte alkoholische Lösung scheidet beim Zufügen von einigen Tropfen Wasser schöne gelbe Blättchen vom Schmp. 169° ab, welche aus 1-Methoxy-2.5-dinitro-4-[acetyl-toluolsulfonylamino]-benzol bestehen:



<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2]. 43, 63.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 202, 249.

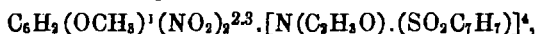
<sup>3)</sup> Diese Berichte 42, 1524 [1909].

0.1039 g Sbst.: 9.5 ccm N (16°, 697 mm).

$C_{16}H_{15}O_8SN_3$ . Ber. N 10.26. Gef. N 9.91.

Diese Verbindung, welche durch Verseifung mit Schwefelsäure das entsprechende 2.5-Dinitro-anisidin vom Schmp. 153°<sup>1)</sup> liefert, ist löslich in heißem Alkohol, in Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin.

Der in Alkohol schwer lösliche oder unlösliche Teil scheidet, aus Essigsäure umkrystallisiert, farblose Nadeln der isomeren 2.3-Dinitro-Verbindung vom Schmp. 205° ab:



denn es ergibt sich bei der Verseifung durch Schwefelsäure das bekannte 2.3-Dinitro-anisidin vom Schmp. 188°.

0.1074 g Sbst.: 10 ccm N (18°, 706 mm).

$C_{16}H_{15}O_8SN_3$ . Ber. N 10.26. Gef. N 10.15.

Die Ausbeute in diesem Versuch war, bezogen auf das Ausgangsprodukt, = 84 % und zwar 24 % für den in Alkohol löslichen Teil und 60 % für die weniger lösliche Verbindung.

Wir haben das Studium dieser Frage fortgesetzt durch vergleichende Nitrierung des Mono- und Diacetyl-*p*-toluidins, sowie des Toluolsulfonyl- und Acetyl-toluolsulfonyl-*p*-toluidins.

Die Produkte, die sich bei der Nitrierung des Acetyl-*p*-toluidins bilden, sind bereits bekannt.

Gibt man 5 Teile Salpetersäure,  $D = 1.52$ , zu einer Lösung von 1 Teil Acetyl-*p*-toluidin in 10 Teilen Eisessig in der Weise zu, daß die Temperatur 15° nicht übersteigt und erhitzt dann allmählich bis zu 65°, so bildet sich das von Gattermann<sup>2)</sup> beschriebene 3-Nitro-acetyl-*p*-toluidin,  $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^2(NH.C_2H_5O)^4$ , vom Schmp. 94—95° (das entsprechende 3-Nitrotoluidin schmilzt nach Beilstein und Kuhlberg<sup>3)</sup> bei 114°, nach Schraube und Romig<sup>4)</sup> bei 116—117°, wir selbst fanden 114°).

Nitriert man mit Salpetersäure allein und erhitzt bis zur leichten Gasentwicklung, d. h. bis 65°, so erhält man 38 % 3.5-Dinitro-acetyl-*p*-toluidin vom Schmp. 190° (Beilstein und Kuhlberg<sup>5)</sup>) und 62 % 3-Nitro-acetyl-*p*-toluidin, Schmp. 94°. Diese zwei Produkte können durch ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol getrennt werden. Ersteres ist darin weniger löslich.

Die Nitrierung des Diacetyl-*p*-toluidins in essigsaurer Lösung, wobei schon bei 20° Gasentwicklung eintritt, liefert durch teilweise Desacetylierung das 3-Nitro-acetyl-*p*-toluidin vom Schmp. 94°.

Operiert man mit Salpetersäure,  $D = 1.52$ , allein, so ist selbst beim Abkühlen mit Eis die Reaktion lebhaft, und man muß bei + 5° das Reaktions-

<sup>1)</sup> Reverdin und Bucky, diese Berichte **89**, 2691 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 1482 [1885].    <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **155**, 23.

<sup>4)</sup> Diese Berichte **26**, 579 [1893].    <sup>5)</sup> Ann. d. Chem. **158**, 348.

produkt in Wasser gießen. Es bildet sich unter diesen Bedingungen direkt, durch totale Desacetylierung das 3-Nitro-*p*-toluidin vom Schmp. 114°.

Das schon von Müller und Wiesinger<sup>1)</sup> beschriebene Toluolsulfonyl-*p*-toluidin, hergestellt durch die Einwirkung von 1 Molekül *p*-Toluolsulföchlorid auf 1 Molekül *p*-Toluidin bei Gegenwart von 2 Molekülen Natriumacetat in heißer alkoholischer Lösung, krystallisiert aus Essigsäure in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 118°.

Nitriert man diesen Körper in essigsaurer Lösung in üblicher Weise, so muß man mit der Temperatur bis 70° steigen, um eine Nitrierung zu erzielen, und erhält dann in 80% Ausbeute ein Produkt, das, aus Benzol und nachher aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert, farblose, schöne Nadeln liefert, die bei 204° schmelzen und aus dem 3,5-Dinitro-toluolsulfonyl-*p*-toluidin bestehen:  $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_2 \cdot [NH(C_7H_7 \cdot SO_2)]^4$ .

0.1294 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 707 mm).

$C_{14}H_{13}O_6SN_3$ . Ber. N 11.96. Gef. N 11.81.

Diese Verbindung ist wenig löslich in kaltem, etwas reichlicher löslich in heißem Alkohol, ziemlich löslich in heißem Benzol sowie in Essigsäure. Durch Verseifung mit Schwefelsäure liefert sie das von Beilstein und Kuhlberg beschriebene 3,5-Dinitro-*p*-toluidin vom Schmp. 166—168°.

Nitriert man mit Salpetersäure allein, so ist die Reaktion etwas lebhafter, und gießt man das Reaktionsprodukt bei 40°, d. h. beim Erscheinen der roten Dämpfe, in Wasser, so erhält man dasselbe Produkt, wie oben angegeben, mit einer Reinausbeute von 70%, bezogen auf die angewandte Substanzmenge.

Das Acetyl-toluolsulfonyl-*p*-toluidin wurde hergestellt, indem man einfach das Toluolsulfonyl-*p*-toluidin in 6 Teilen Essigsäureanhydrid auflöste. Es tritt Erwärmung ein und sofortige Umwandlung in das Diacylderivat, welches farblos ist und bei 134° schmilzt. Man muß vermeiden, eine Acetylierung in Gegenwart von Schwefelsäure zu versuchen; denn in diesem Fall tritt Verseifung ein.

0.1359 g Sbst.: 0.3170 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O. — 0.1592 g Sbst.: 6.8 ccm N (22°, 713 mm).

$C_{16}H_{17}O_3SN$ . Ber. C 63.66, H 5.61, N 4.62.

Gef. » 63.61, » 5.60, » 4.64.

Obenstehendes Derivat ist unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure und heißem Alkohol.

Dieses Produkt nitriert sich nicht in essigsaurer Lösung, nicht einmal, wenn man die Temperatur auf 75° steigert.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 1348 [1874].

Trägt man es hingegen in den üblichen Verhältnissen in Salpetersäure allein ein, indem man während des Eintragens die Temperatur nicht über 15° steigen läßt, und erhitzt hierauf bis zum Erscheinen der roten Dämpfe, d. h. auf 40°, so erhält man ein Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure und hierauf aus einer Mischung von Benzol und Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 183° erscheint (Ausbeute 70 % reines Produkt). Diese Substanz ist das 2-Nitro-nitrotoluolsulfonyl-*p*-toluidin:



denn es gibt, durch Schwefelsäure verseift, das bekannte 2-Nitro-*p*-toluidin vom Schmp. 77.5°. Andererseits zeigt uns die Analyse, daß wir es mit einem Dinitroderivat zu tun haben. Folglich muß die eine der Nitrogruppen in den »Toluolsulfonylrest« eingeführt worden sein.

0.1465 g Sbst.: 14.3 ccm N (24°, 710 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{SN}_2$ . Ber. N 10.68. Gef. N 10.48.

Das in Frage stehende Nitroderivat ist sogar in heißem Wasser unlöslich, unlöslich in kaltem Alkohol, wenig in heißem, in der Hitze löslich in Essigsäure und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die gleichzeitige Gegenwart der Acetyl- und Toluolsulfonylreste in Diacylderivaten das Molekül zu stabilisieren scheint, im Fall des *p*-Toluidins die Nitrogruppe in eine andere Stellung orientiert und gleichzeitig den Eintritt einer Nitrogruppe in den Toluolsulfonylrest veranlaßt.

Die Gegenwart von zwei Acetylgruppen im Molekül des *p*-Toluidins scheint im Gegenteil die Beständigkeit des Moleküls zu vermindern.

Im allgemeinen zeigt die Nitrierung der Diacylderivate im Vergleich mit derjenigen von Monoacylderivaten in ihrem Endresultat Verschiedenheiten, die, je nach den Nitroderivaten, die man zu erzielen wünscht, benutzt werden könnten.

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.