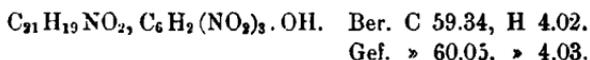


Das saure Sulfat, aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Äther abgeschieden, bildet verfilzte Krystalle, die bei 225° sintern und bei 228—229° sich zersetzen. In Wasser ist es sehr leicht löslich.



Das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in Tafeln, die sich bei 201° zersetzen.



304. Frédéric Reverdin: Nitrierung der Nitrobenzoyl-derivate (*o*, *m* und *p*) des *p*-Anisidins.

(Eingegangen am 27. Juli 1911.)

Die Untersuchungen, die ich früher über die Nitrierung der Benzoylderivate des *p*-Aminophenols und *p*-Anisidins mit verschiedenen Mitarbeitern¹⁾ ausführte, ließen mich wahrnehmen, daß sich hierbei der Benzoylrest oft einer Nitrogruppe bemächtigt und daß dieselbe gewöhnlich in *meta*-Stellung eintritt.

Es schien mir von Interesse, zu prüfen, wie sich bei der Nitrierung diejenigen Derivate verhalten würden, bei denen diese Substitution des Benzoylrestes schon vorhanden war, und zu sehen, ob die verschiedenen Stellungen, welche die Nitrogruppe in diesem Rest einnehmen kann, einen Einfluß auf die Natur der Nitrierungsprodukte und ferner auf die Leichtigkeit hätten, mit der sich besonders die höchst nitrierten Derivate bilden. Ich wählte zum Beginn dieser Arbeit die drei isomeren Nitrobenzoyl-*p*-anisidine.

Diese Verbindungen, welche im Richterschen Lexikon der Kohlenstoffverbindungen nicht angeführt sind, wurden hergestellt wie folgt:

o-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)^1[\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_4\text{O}\cdot\text{NO}_2(\text{o})]^2$.

Man erhitzte im Wasserbad in alkoholischer Lösung 1 Mol. *o*-Nitrobenzoylchlorid mit 1 Mol. *p*-Anisidin und etwas mehr als 2 Mol. Natriumacetat. Das *o*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin, welches in Alkohol nicht sehr löslich ist, fällt aus und erscheint nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen, leicht gelben Nadeln vom Schmp. 170°. Die Verbindung ist löslich in kon-

¹⁾ Reverdin und Dresel, B. 38, 1593 [1905]; Reverdin und Delétra, B. 39, 125 [1906]; Reverdin und Cuisinier, B. 39, 3793 [1906]; Reverdin und Dinner, B. 40, 2848 [1907]; Reverdin und de Luc, B. 42, 1523, 4109 [1909]; 43, 1849 [1910].

zentriertem und verdünntem Alkohol und in Essigsäure. Sie ist schwer löslich in heißem Benzol und kalt löslich in Aceton.

0.1364 g Sbst.: 13 ccm N (11°, 697 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 10.30. Gef. N 10.51.

m-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin. In gleicher Weise erhalten mittels *m*-Nitrobenzoylchlorid. Krystallisiert aus Alkohol in schönen, gelbgrünlichen Nadeln vom Schmp. 174.5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, darin löslich in der Hitze.

0.1495 g Sbst.: 14.6 ccm N (11°, 697 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 10.30. Gef. N 10.77.

p-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin. *p*-Nitrobenzoylchlorid zersetzt sich leicht bei Gegenwart von Alkohol und liefert den Äthylester der *p*-Nitrobenzoesäure vom Schmp. 58°. Zur Gewinnung dieses dritten Körpers mischte ich die ätherischen Lösungen von 1 Mol. *p*-Nitrobenzoylchlorid und 2 Mol. *p*-Anisidin. Das *p*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin fällt sogleich aus, und es genügt, nach Verjagen des Äthers zur Entfernung des überschüssigen *p*-Anisidinchlorhydrats den Rückstand mit angesäuertem Wasser zu waschen, um die Substanz fast rein und in quantitativer Ausbeute zu erhalten. In reinem Zustande stellt sie gelbe, leicht grünliche Nadeln vom Schmp. 197° dar. Weniger löslich in Alkohol, als die vorher beschriebenen Körper, heiß löslich in Eisessig, wenig löslich in Benzol auch in der Wärme.

0.1363 g Sbst.: 12.9 ccm N (12°, 698 mm).

$C_{14}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 10.30. Gef. N 10.41.

Bei den Nitrierungsversuchen, die ich beschreiben will, und bei welchen ich bemüht war, in vergleichender Weise zu denjenigen der vorangehenden Versuche vorzugehen, habe ich

1. Salpetersäure von $D = 1.52$ für sich einwirken lassen, indem die zu nitrierende Verbindung nach und nach in 10 Teile der Säure eingetragen wurde.

2. Dasselbe mit Säure $D = 1.4$.

3. Salpetersäure $D = 1.52$ in die Emulsion des zu nitrierenden Körpers in 10 Teilen Eisessig eingetragen.

4. Dasselbe mit Säure $D = 1.4$.

Das Einführen der Substanz oder der Säure wurde bei gewöhnlicher Temperatur begonnen. Ich werde bei Beschreibung der Versuche, wo angängig, die hierbei erreichten Temperaturen angeben, sowie auch die Temperatur, auf welche man zur Beendigung der Reaktion erhitzte.

Die Nitrierung der Nitrobenzoylderivate des *p*-Anisidins hat in vielen Fällen Anlaß zur Bildung von Gemischen verschiedener, schwer zu trennender Nitrierungsprodukte gegeben, die zusammen krystalli-

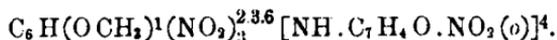
siären und oft Nebenprodukte der Reaktion darstellen. In dieser Niederschrift werde ich mich an die Hauptprodukte der Reaktion halten, die in sicherer Weise identifiziert werden konnten.

Die Konstitution der erhaltenen Nitroderivate, von denen die Rede sein wird, wurde endlich durch die Prüfung der Produkte ihrer schwefelsauren Verseifung festgestellt. Ich werde nicht in jedem einzelnen Falle auf die Verseifung zurückkommen, hingegen am Schluß dieser Arbeit die Beobachtungen zusammenfassen, welche diesbezüglich gemacht wurden; denn nicht alle erhaltenen Derivate verhalten sich hierbei in ähnlicher Weise.

Nitrierung von *o*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin.

1. Mit Salpetersäure $D = 1.52$. $T = 35^\circ$ und 70° . Trägt man das *o*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin in die Säure ein, so löst es sich sofort unter Erhöhung der Temperatur bis 35° . Erhitzt man einen Augenblick auf dem Wasserbade, so beginnt eine Entwicklung nitroser Dämpfe; man läßt hierauf erkalten. Als am folgenden Tage die Flüssigkeit in Wasser ausgegossen wurde, erhielt man ein Produkt, das nach Krystallisieren aus Eisessig mit Ausbeute von 25% einen ersten Körper vom Schmp. 250° ergab. Nach Reinigung mittels Aceton, in welchem er löslich ist, stellt er schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 255° dar.

Es ist das *o*-Nitrobenzoyl-trinitro-2.3.6-*p*-anisidin,



0.1082 g Sbst.: 17 ccm N (23.5, 715 mm.)

$C_{14}H_9O_{10}N_5$. Ber. N 17.20. Gef. N 17.02.

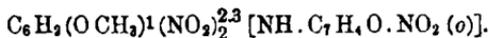
Diese Substanz ist löslich in heißer Essigsäure und in Alkohol, wenig oder unlöslich in Benzol.

Die essigsäuren Mutterlaugen enthalten ein gelbes, schlecht krystallisierendes Gemisch, Schmp. 160 — 170° . Ich konnte daraus ebenfalls eine kleine Menge des im Kern trinitrierten Körpers isolieren; aber es sind außerdem hauptsächlich Dinitroderivate vorhanden, zweifellos Derivate wie diejenigen des folgenden Versuchs.

2. Mit Salpetersäure $D = 1.4$. $T = 70^\circ$. Es bildet sich ein Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 60%, das schlecht bei 170° schmilzt und aus einem Gemisch besteht; denn bei der Verseifung liefert es Dinitro-2.3- und Dinitro-2.5 *p*-anisidin.

3. Mit Salpetersäure $D = 1.52$ und Essigsäure. $T = 50^\circ$. Das Reaktionsgemisch wurde bis zum folgenden Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Es bildete sich mit 80-proz. Ausbeute ein Niederschlag von inhomogenen Krystallen, die nach Krystallisieren aus Alkohol zu 50% schöne, citronengelbe Nadeln vom Schmp. 223° ergaben. Die Verbindung, wenig löslich in Alkohol sogar in der Hitze, löst sich besser in Essig-

säure und in kaltem Aceton. Es ist das *o*-Nitrobenzoyl-dinitro-2.3-*p*-anisidin,



0.1161 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 725 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4$. Ber. N 15.47. Gef. N 15.52.

Nach den Verseifungsversuchen mit den Nebenprodukten der Nitrierung bildete sich ebenfalls eine kleine Menge von *o*-Nitrobenzoyl-dinitro-2.5-*p*-anisidin.

4. Mit Salpetersäure $D = 1.4$ und Essigsäure. $T = 80^\circ$. Behandlung wie vorstehend; man erhielt ebenfalls 80 % einer krystallinen Verbindung in orangen Nadeln vom Schmp. 172° , welche aus *o*-Nitrobenzoyl-mononitro-3-*p*-anisidin besteht.



0.1298 g Sbst.: 15.6 ccm N (17.5°, 725 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3$. Ber. N 13.24. Gef. N 13.48.

Diese Substanz ist wenig löslich in Alkohol und kalter Essigsäure, aber löslich in der Hitze. Sie löst sich kalt in Aceton und heiß in Benzol.

Nitrierung von *m*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin.

1. Mit Salpetersäure $D = 1.52$. $T = 35-70^\circ$. Durch Abkühlen keine Fällung. Nach Ausgießen in Eiswasser, Filtrieren und Waschen erhielt man ungefähr 70 % eines Produkts vom Schmp. $210-220^\circ$. Die Verbindung ist wenig löslich in Essigsäure und liefert nach Reinigung in der Hauptsache das *m*-Nitrobenzoyltrinitro-2.3.6-*p*-anisidin vom Schmp. 247° , das schon früher von de Luc und mir¹⁾ beschrieben worden ist.

Die essigsauren Mutterlaugen enthielten ein Gemisch von weniger hoch nitrierten Körpern, die bei $170-175^\circ$ schmolzen. Dasselbe konnte jedoch nicht genügend für eine Identifizierung der Verbindungen gereinigt werden.

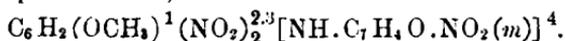
2. Mit Salpetersäure $D = 1.4$. $T = 60-70^\circ$.

Das *m*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin löst sich, indem es sich nitriert, nicht in der Säure. Das Reaktionsgemisch wird jedoch bei $60-70^\circ$ flüssiger. Man ließ es bei gewöhnlicher Temperatur bis zum folgenden Tage stehen. Nach dem Filtrieren enthielten die salpetersauren Mutterlaugen nur eine unbedeutende Menge Substanz, die vernachlässigt wurde. Der Niederschlag, welcher 100 % entspricht, ist gelb und schmilzt bei $170-175^\circ$. Wahrscheinlich liegt dasselbe Gemenge vor, wie aus den Mutterlaugen des vorhergehenden Versuchs. Die verschiedenen Verbindungen, aus denen es besteht, konnten durch wiederholte Reinigungen und Krystallisationen nicht genügend gereinigt wer-

¹⁾ B. 42, 1523 [1909]; 43, 1849 [1910].

den, aber ich konnte mich davon überzeugen, teils indem ich das Studium der bei den folgenden Versuchen erhaltenen Produkte in Betracht zog, teils in Rücksicht auf die Verseifungsversuche und spätere Nitrierung, daß das Gemisch jedenfalls *m*-Nitrobenzoyl-mononitro-3-*p*-anisidin vom Schmp. 165–166° (orange) und Dinitro-2.3 vom Schmp. 218° (gelb) enthielt.

3. Mit Salpetersäure $D = 1.52$ und Essigsäure $T = 50-60^\circ$. Die bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassene Lösung scheidet 70% Krystalle ab. Blassgelbe Nadeln vom Schmp. 218°. Diese Verbindung, die sofort rein erhalten wurde, ist das *m*-Nitrobenzoyl-dinitro-2.3-*p*-anisidin,



Der Körper ist wenig löslich in Alkohol, sogar in der Wärme, löslich in konzentrierter und verdünnter Essigsäure, kalt löslich in Aceton.

0.1460 g Sbst.: 20.5 ccm N (16°, 718 mm).

$C_{14}H_{10}O_8N_4$. Ber. N 15.44. Gef. N 15.68.

Er gibt durch nachfolgende Nitrierung mit Salpetersäure $D = 1.52$ das im Kern trinitrierte Derivat vom Schmp. 247°.

Die salpeter-essigsäuren Mutterlaugen obiger Verbindung enthalten ein Gemisch von Nitroderivaten, aus welchem ich kein charakteristisches Produkt isolieren konnte. Das Gemenge schmilzt annähernd zwischen 170–175° und, da es bei nachfolgender Nitrierung das Derivat vom Schmp. 218° liefert, ist anzunehmen, daß es in der Hauptsache das Produkt vom Schmp. 165–166° enthält. Ich konnte daraus immerhin eine in schönen, citronengelben Nadeln vom Schmp. 192° krystallisierende Verbindung gewinnen, die nach ihrer Analyse ein Trinitroderivat sein würde. Die Menge war jedoch zu gering, als daß ein eingehenderes Studium des Körpers möglich gewesen wäre.

4. Mit Salpetersäure $D = 1.4$ und Essigsäure. $T = 80^\circ$. Die bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassene Lösung ergibt als Niederschlag ein krystallines Gemenge, das hauptsächlich ein oranges Produkt vom Schmp. 165–166° enthält und das gelbe Derivat vom Schmp. 218°, von dem soeben die Rede war. Das orange Produkt ist das *m*-Nitrobenzoyl-mononitro-3-*p*-anisidin,



Diese Verbindung ist heiß löslich in konzentriertem und verdünntem Alkohol, kalt löslich in Essigsäure und Aceton. Sie liefert durch nachfolgende Nitrierung das Derivat vom Schmp. 218°.

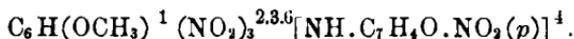
0.1526 g Sbst.: 19.5 ccm N (20°, 714 mm).

$C_{14}H_{11}O_6N_3$. Ber. N 13.25. Gef. N 13.99.

Nitrierung von *p*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidin.

1. Mit Salpetersäure $D = 1.52$. $T = 45^\circ$ und 50° . Durch Abkühlen scheidet sich ein gelbes, krystallines Produkt ab, das nach

Umkrystallisieren aus Essigsäure zu 40% einen über 220° schmelzenden Körper ergibt, der nach weiterer Reinigung in verfilzten, weißen Nadeln vom Schmp. 253° vorliegt. Es ist das *p*-Nitrobenzoyl-trinitro-2.3.6-*p*-anisidin,



Dieses Derivat ist sehr wenig löslich in Alkohol, sehr löslich in Aceton, löst sich ebenfalls in Salpetersäure $D = 1.4$, aus welcher es sich krystallinisch abscheidet.

0.1417 g Subst.: 21.8 ccm N (15°, 715 mm).

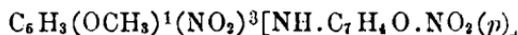
$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_{10}\text{N}_5$. Ber. N 17.20. Gef. N 17.17.

Die Mutterlaugen, aus welchen man 53% des Reaktionsprodukts gewann, enthalten ein Gemisch, das hauptsächlich aus dem oben beschriebenen Körper besteht und ein Derivat vom Schmp. 208°, von dem weiter unten die Rede sein wird.

M Salpetersäure $D = 1.4$. $T = 50^\circ$.

Das Reaktionsgemisch ging bei diesem Versuch nicht in Lösung, wurde jedoch flüssiger und färbte sich gelborange. Man erhielt 110% eines schlecht schmelzenden Produktes, das, nachdem es aus Eisessig krystallisiert war, zu 85% gelborange Krystalle ergab, die immer noch undeutlich bei 200° schmolzen. Nach wiederholter Reinigung mittels Essigsäure erhielt man endlich das reine Produkt vom Schmp. 204° in orangefarbenen Nadeln

Es ist das *p*-Nitrobenzoyl-mononitro-3-*p*-anisidin,

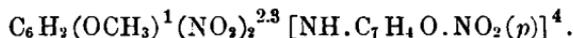


Diese Verbindung ist in Alkohol sogar in der Hitze nicht sehr löslich. Sie löst sich leicht in heißer Essigsäure und in Aceton und liefert durch Nitrierung mit Salpetersäure $D = 1.52$ in essigsaurer Lösung bei 42° den Körper vom Schmp. 208°, der im folgenden Versuch beschrieben ist. Es ist dies die beste Herstellungsmethode für dieses Produkt.

0.1444 g Subst.: 17 ccm N (18°, 715 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3$. Ber. N 13.25. Gef. N 13.00.

3. Mit Salpetersäure $D = 1.52$ und Essigsäure. $T = 70^\circ$. Nach vollendeter Reaktion läßt man die Lösung erkalten; es scheiden sich mit einer Ausbeute von 70% citronengelbe, verfilzte Krystalle ab. Nach Reinigung mittels Essigsäure schmelzen diese Krystalle bei 208°. Sie sind *p*-Nitrobenzoyl-dinitro-2.3-*p*-anisidin,



Diese Verbindung ist heiß löslich in absolutem und verdünntem Alkohol, sowie in Eisessig. Sie löst sich sehr leicht in kaltem Aceton.

0.1449 g Subst.: 20.4 ccm N (14°, 714 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_4$. Ber. N 15.44. Gef. N 15.73.

Die salpeter-essigsuren Mutterlaugen enthalten eine kleine Menge anderer Nitroderivate, die nicht rein erhalten und identifiziert werden konnten.

4. Mit Salpetersäure $D = 1.4$ und Essigsäure. $T = 100^\circ$. Man mußte bis auf 100° erhitzen, um völlige Lösung zu erzielen. Beim Abkühlen scheiden sich 60% des oben beschriebenen *p*-Nitrobenzoyl-mononitro-3-*p*-anisidins vom Schmp. 204° ab. Die salpeter-essigsuren Mutterlaugen enthalten neben dem Hauptprodukt ein Gemisch von höher nitrirten Nebenprodukten.

In einem Versuch bei niedrigerer Temperatur, bei dem keine völlige Lösung herbeigeführt wurde, indem man nur bis 55° erwärmte, erhielt man 85–90% der Verbindung vom Schmp. 204° und aus den salpeter-essigsuren Mutterlaugen wurden die höher nitrirten Derivate vom Schmp. 208° und 253° gewonnen.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß die Nitrierung der drei isomeren Nitrobenzoylderivate des *p*-Anisidins allgemein Veranlassung zur Bildung von, in Bezug auf die Stellung der Nitrogruppen im Kern, ähnlichen Produkten gibt, die hauptsächlich dem Nitro-3-*p*-anisidin, dem Dinitro-2,3-*p*-anisidin und dem Trinitro-2,3,6-*p*-anisidin entsprechen.

Nebenbei sei bemerkt, daß die im Kern mononitrirten Derivate orange sind, die dinitrirten citronengelb, die trinitrirten farblos.

Vergleicht man jetzt die Nitrierungsversuche mit denjenigen, die unter den gleichen Bedingungen mit dem Benzoyl-*p*-anisidin gemacht wurden, so bemerkt man einen einzigen, wichtigen Unterschied. Bei den Nitrobenzoyl-*p*-anisidinen bildet sich das im Kern trinitrierte Derivat immer direkt in mehr oder weniger großer Menge bei Einwirkung von Salpetersäure $D = 1.52$ (25–70% vor völliger Reinigung), während sich mit Benzoyl-*p*-anisidin unter den gleichen Verhältnissen nur eine viel geringere Menge bildet. Man muß, um das im Kern trinitrierte Derivat herzustellen, ausgehend von Benzoyl-*p*-anisidin, die Reaktion in zwei Phasen durchführen.

Die Gegenwart einer Nitrogruppe im Benzoylrest würde also die Nitrierung begünstigen, sei es, weil so die Salpetersäure konzentrierter bleiben muß, sei es wegen der dem Molekül verliehenen größeren Acidität. Die Stellung der Nitrogruppe im Benzoylrest scheint jedoch keinen bestimmten Einfluß zu haben¹⁾.

¹⁾ Ich beschrieb früher (B. 42, 1527 [1909]) mit dem Schmp. 194 – 195° und der Angabe, es bilde hellgelbe, nicht gut ausgebildete Nadeln, ein Produkt, dem ich nach Resultat der Analyse und der Verseifung die Formel eines Nitrobenzoyl-dinitro-2,3-*p*-anisidins zuschrieb, immerhin ohne

Endlich machte ich in Bezug auf die schwefelsaure Verseifung folgende Beobachtungen. Alle Derivate des *o*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidins sind durch die gewöhnlichen Methoden, d. h. indem man in konzentrierter Schwefelsäure löst und 1—1½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, leicht verseifbar.

Das *o*-Nitrobenzoyl-mononitro-3-*p*-anisidin vom Schmp. 172° gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine charakteristische blaugrüne Färbung, die nachher in braun übergeht.

Die drei isomeren, im Kern trinitrierten Derivate sind ebenfalls durch dasselbe Verfahren leicht verseifbar.

Die im Kerne mono- und dinitrierten Derivate des *m*- und *p*-Nitrobenzoyl-*p*-anisidins unterziehen sich hingegen viel weniger leicht dieser Operation. Es gelang trotzdem, sie behufs Identifizierung zu verseifen, indem man tropfenweise Wasser zur schwefelsauren oder schwefelsauren-essigsäuren Lösung zugab. In allen diesen Fällen erfordert der Vorgang jedoch ziemlich viel Zeit, 8—12 Stunden, und viel Vorsicht beim Zufügen des Wassers, damit in der Lösung ein verfrühter Niederschlag vermieden wird.

Ich erinnere bei dieser Gelegenheit daran, daß Schwierigkeiten bei der Verseifung von gewissen, durch Nitrierung des Benzoyl-*p*-anisidins erhaltenen Derivaten schon früher wahrgenommen wurden¹⁾, Schwierigkeiten, die wahrscheinlich davon herrührten, daß die Benzoylgruppe in einer für diese Operation ungünstigen Stellung nitriert worden war.

Ich gedenke, diese Untersuchungen an anderen acylierten Derivaten mit mehr oder weniger sauren Resten weiterzuführen.

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Angabe der Stellung der Nitrogruppe im Benzoylrest. Aus den jetzigen Versuchen geht hervor, daß dieses Produkt zweifellos ein Gemisch sein mußte, das eine gewisse Menge des im Kern dinitrierten Derivates enthält. Der Körper ist deshalb aus der chemischen Literatur zu streichen (vgl. Richter, Lex. der Kohlenstoffverb., S. 2710, 8. Zeile v. oben).

¹⁾ B. 42, 1523 [1909] und 43, 1849 [1910].
