

Niederschlag, doch wurde dieser auch durch essigsäures Ammonium hervorgerufen und war nichts anderes als mesoweinsäures Calcium.

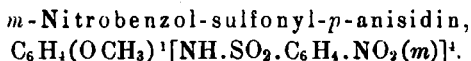
Durch die Auffindung des Doppelacetals des Fumar- bzw. Maleinsäurealdehyds werden nicht nur die Dialdehyde dieser Säuren zugänglich, sondern auch für die Dialdehyde der Äpfelsäure, Asparaginsäure und der entsprechenden Oxyaminsäure Wege eröffnet; ebenso dürfte der Ersatz des Orthoameisensäureesters durch das Diäthoxyessigsäurepiperidid¹⁾ bei der Reaktion mit Acetyldimagnesiumbromid zu Oxydialdehyden der C₆-Reihe führen. In diesen Richtungen soll die Arbeit im hiesigen Laboratorium fortgesetzt werden.

42. Frédéric Reverdin und A. de Luc:

Nitrierung der Acylderivate des *p*-Anisidins. [Fortsetzung.]²⁾

(Eingegangen am 21. Januar 1912.)

Frühere Untersuchungen, welche wir schon publiziert haben, zeigten uns, daß die Einführung eines stark sauren Restes in die Aminogruppe des *p*-Anisidins in gewissem Grade die Bildung des kürzlich beschriebenen Trinitro-*p*-anisidins begünstigt³⁾. Bei dieser Gelegenheit hatten wir den Einfluß des substituierenden »Nitrobenzoyl-Restes« bei der Nitrierung studiert. In den folgenden Untersuchungen haben wir noch stärker saure Reste, wie »Nitrobenzol-« und »Nitrotoluol-sulfonyl«, in Betracht gezogen.



Der Körper wurde durch Eintragen von geschmolzenem *m*-Nitrobenzolsulfochlorid (1 Mol.) in die alkoholische Lösung des *p*-Anisidins (1 Mol.) und Natriumacetat (2 Mol.), und nachfolgendes Erhitzen auf dem Wasserbade während $\frac{1}{4}$ Stunde bereitet. Die Hauptmenge des Acyl-*p*-anisidins scheidet sich direkt aus der alkoholischen Lösung ab und wird durch Auswaschen von dem gleichzeitig abgeschiedenen Kochsalz getrennt. Auf Wasserzusatz fällt aus den Mutterlaugen eine

¹⁾ A. Wohl und M. Lange, B. 41, 3602 [1908].

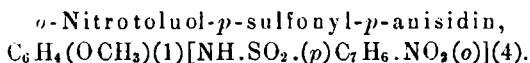
²⁾ B. 44, 2362 [1911].

³⁾ B. 42, 1523 [1909] und 43, 1849 [1910]. Für die Angaben, die Analyse und Eigenschaften der neu beschriebenen Substanzen betreffend, verweisen wir auf die ausführliche Publikation in den Archives des sciences phys. et nat. de Genève, 1912.

weitere Menge des Körpers aus, welcher aus verdünntem Alkohol krystallisiert wird.

Das Nitrobenzolsulfonyl-*p*-anisidin bildet schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 135°.

Das Acetylderivat, $C_6H_4(OCH_3).N(SO_2.C_6H_4.NO_2)(OC_2H_5)$, welches sich leicht beim Auflösen der beschriebenen Substanz in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2—3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bildet, stellt weiße Nadeln vom Schmp. 181—182° dar, in kaltem Alkohol wenig löslich, gut löslich in der Hitze.



In gleicher Weise wie die vorhergehende Verbindung hergestellt, aber vom *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfochlorid ausgehend. Krystallisiert in feinen farblosen Nadeln. Schmp. 81°.

Das Acetylderivat, $C_6H_4(OCH_3).N(SO_2.C_7H_6.NO_2)(OC_2H_5)$, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 161°.

1. Nitrierung von Nitrobenzol-sulfonyl-*p*-anisidin.

1 Mit Salpetersäure $D = 1.38$.

Beim Eintragen des Acyl-*p*-anisidins in 10 Tle. Salpetersäure steigt die Temperatur durch Selbsterwärmung auf 36° unter gleichzeitiger Auflösung des Körpers und geringer Gasentwicklung. Es gelingt nur, 60—70% eines Gemisches verschiedener Körper zu isolieren. Das Hauptprodukt ist ein Dinitroderivat von orangegelber Farbe, in Alkohol wenig löslich und bei 170° schmelzend. Durch Verseifung¹⁾ erhält man das Dinitro-2.5-*p*-anisidin und der Körper entspricht demzufolge dem [Nitrobenzol-sulfonyl]-dinitro-2.5-*p*-anisidin, $C_6H_2(OCH_3)(1)(NO_2)_2(2.5)[NH.SO_2.C_6H_4.NO_2](4)$.

Läßt man bei diesem Versuch die Temperatur auf ungefähr 62° ansteigen, bei welcher Temperatur die Entwicklung rotbrauner Dämpfe einsetzt, so erhält man mit einer Ausbeute von über 100%, berechnet auf die angewandte Substanz, ein Gemisch, welches nach dem Auflösen in verdünntem Alkohol oder in Essigsäure als aus zwei Substanzen bestehend, erkannt wurde. Der eine Körper schmilzt bei 165—166°, der andere bei 170°.

Das erstere, leicht lösliche Produkt bildet weiße Nadeln, liefert bei der Verseifung das Dinitro-3.5-*p*-anisidin und ist das [Nitrobenzol-sulfonyl]-dinitro-3.5-*p*-anisidin von der Zusammensetzung: $C_6H_2(OCH_3)(1)(NO_2)_2(3.5)[NH.SO_2.C_6H_4.NO_2](4)$.

¹⁾ Bei allen Versuchen wurde die Verseifung durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure bewerkstelligt.

Der Anteil, welcher in Alkohol weniger leicht löslich ist, liefert bei der Krystallisation aus Essigsäure orangegelbe Prismen. Schmp. 170° und bildet den weiter oben beschriebenen Körper.

Erwärmt man endlich die Auflösung des Nitrobenzol-sulfonyl-*p*-anisidins in Salpetersäure über freier Flamme bis zum Verschwinden der Stickoxyde, so erhält man ungefähr 20% einer blaßgelben, krystallinischen Substanz. Diese besteht in der Hauptsache aus einer Verbindung, welche aus Alkohol in kleinen, prismatischen Krystallen vom Schmp. $189-190^{\circ}$ anschießt, die nahezu farblos sind und durch Verseifung das Trinitro-2.3.6-*p*-anisidin liefern. Der Körper ist demzufolge das Trinitro-2.3.6-[nitrobenzol-sulfonyl]-*p*-anisidin, $C_6H(OCH_3)(1)(NO_2)_3(2.3.6)[NH.SO_2.C_6H_4.NO_2](4)$.

2. Mit Salpetersäure $D = 1.38$ und Essigsäure.

Beim Eintragen der Salpetersäure in eine Emulsion, bestehend aus 1 Tl. Acyl-*p*-anisidin in 20 Tln. Essigsäure und Erhitzen auf dem Wasserbade bis 70° , d. h. bis zum Beginn der Entwicklung der Stickoxyde, resultieren 60–70% eines Produkts, das in der Hauptsache durch das beschriebene Dinitro-3.5-[nitrobenzol-sulfonyl]-*p*-anisidin vom Schmp. $165-166^{\circ}$ gebildet wird.

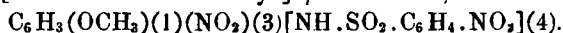
3. Mit Salpetersäure $D = 1.52$.

Salpetersäure von der angegebenen Dichte verwandelt das Acyl-*p*-anisidin bei 60° (größtenteils sogar schon bei 36°), in völlig lösliche Zersetzungsprodukte. Arbeitet man dagegen bei niedriger Temperatur, d. h. zwischen 0° und $+5^{\circ}$, so resultieren 60% eines Gemenges zweier Körper. Der in Alkohol weniger lösliche Anteil besteht aus dem früher beschriebenen 2.5-Dinitroderivat, Schmp. 170° . Der andere Körper schmilzt bei $189-190^{\circ}$ und gibt bei der Verseifung das Trinitro-2.3.6-*p*-anisidin. Beide Substanzen sind in gleicher Menge vorhanden. Bei einem anderen Versuche wurden außerdem geringe Mengen einer Verbindung erhalten, welche durch Verseifung das Dinitro-2.3-*p*-anisidin liefert.

4. Mit Salpetersäure $D = 1.52$ und Essigsäure

Arbeitet man in Essigsäureemulsion und läßt dabei die Temperatur bis auf 52° steigen, so entstehen geringe Mengen eines harzartigen Körpers. Erhält man jedoch die Temperatur zwischen $+5^{\circ}$ und $+10^{\circ}$, so kann man aus dem Reaktionsprodukt durch Umkrystallisieren aus Alkohol 60% einer hübsch krystallisierenden, goldgelben Substanz gewinnen. Die Nadeln schmelzen bei 127° . Aus den Mutterlaugen kann man fernerhin geringe Mengen harzartiges

Produkt isolieren, welches durch Verseifung das Dinitro-3.5-*p*-anisidin liefert. Die Verbindung vom Schmp. 127°, welche durch Verseifung das Mononitro-3-*p*-anisidin liefert, entspricht dem Nitro-3-[nitrobenzol-sulfonyl]-*p*-anisidin,



Nitrierung des Nitrotoluol-sulfonyl-*p*-anisidins.

I. Mit Salpetersäure $D = 1.38$.

Trägt man das Acyl-*p*-anisidin in die Salpetersäure ein, so steigt die Temperatur auf 36°, und nach dem Eingießen in Wasser erhält man mit einer Ausbeute von ungefähr 70% das Mononitro-3-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidin. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(1)(\text{NO}_2)(3)[\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2](4)$.

Es bildet kleine, citronengelbe Prismen, schmilzt bei 132° und gibt durch Verseifung das Mononitro-3-*p*-anisidin.

Wenn man bei der Nitrierung die Temperatur bis auf 62° steigen läßt, bilden sich reichliche Stickoxydmengen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt nunmehr 40%. Aus Alkohol bilden sich schöne, farblose Nadeln, welche trotz mehrfacher Krystallisation aus Alkohol, Essigsäure oder einem Gemisch von Benzol und Ligroin, schlecht zwischen 125–140° schmelzen. Bei der Verseifung bildet sich das Dinitro-3.5-*p*-anisidin, und der Körper entspricht daher dem Dinitro-3.5-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidin.

Wenn man endlich die salpetersaure Lösung zunächst auf dem Wasserbade, dann über freier Flamme bis zum Verschwinden der Stickoxyde erhitzt, so krystallisiert beim Erkalten keine Substanz aus. Beim Eingießen in Wasser erhält man nur noch 15% an rohem Nitroderivat, welches ein Gemisch ist, bestehend zu ungefähr $\frac{2}{3}$ aus dem Trinitroderivat und aus $\frac{1}{3}$ des 3.5-Dinitrokörpers.

Durch Krystallisation des Reaktionsproduktes können die beiden Verbindungen getrennt werden: es scheidet sich zunächst das Trinitro-2.3.6-[toluol-sulfonyl]-*p*-anisidin, $\text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3)(1)(\text{NO}_2)_3(2.3.6)[\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2](4)$ in kleinen Nadeln vom Schmp. 184–185° aus; durch Verseifung geht es in das Trinitro-2.3.6-*p*-anisidin über.

Das Dinitro-3.5-derivat wird aus der alkoholischen Mutterlauge durch Wasser gefällt.

II. Mit Salpetersäure $D = 1.38$ und Essigsäure.

Da das Nitrotoluol-sulfonyl-*p*-anisidin in Essigsäure leicht löslich ist, wurde die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur direkt hinzugefügt. Darauf wurde die Temperatur bis zur Entwicklung der rotbraunen Gase, d. h. ungefähr 67°, gesteigert. Die Substanz ist in Alkohol leicht löslich; sie krystallisiert in langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 125–140° und entspricht dem schon beschriebenen Dinitro-3.5-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidin. Die Ausbeute an reiner Verbindung in diesem Versuch betrug 75% der angewandten Menge.

III. Mit Salpetersäure $D = 1.52$.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Acyl-*p*-anisidin zwischen -5° und $+10^{\circ}$ ergibt ein Produkt, das in warmer Essigsäure nahezu unlöslich ist. Mit kochendem Alkohol aufgenommen, schieden sich beim Abkühlen kleine, rechtwinklige Prismen aus, nahezu farblos und, aus Essigsäure gereinigt, einen Schmelzpunkt von 180° zeigend.

Als Verseifungsprodukt entsteht das Dinitro-2,3-*p*-anisidin, es kommt ihm also die Formel eines Dinitro-2,3-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidins, $C_6H_2(OCH_3)(1)(NO_2)_2(2,3)[NH.SO_2.C_7H_6.NO_2](4)$, zu. Die Ausbeute an reinem Produkt war 34%.

Der in Essigsäure lösliche Anteil ließ auf Wasserzusatz sammtartige Nadeln vor citronengelber Farbe fallen. Der Schmelzpunkt liegt nach der Krystallisation aus Alkohol bei 154° . Aus der Verseifung geht hervor, daß der Substanz die Konstitution des Dinitro-2,5-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidins, $C_6H_2(OCH_3)(1)(NO_2)_2(2,5)[NH.SO_2.C_7H_6.NO_2](4)$, zukommt. Die Verbindung wurde mit 30% Ausbeute an gereinigtem Produkt erhalten. Bei einem weiteren Versuche wurden 38% des erstgenannten und 32% des zweiten Körpers erhalten.

Versuche, welche wir mit der Salpetersäure $D = 1.52$ bei höherer Temperatur angestellt haben, führten zur Bildung von löslichen Zersetzungsprodukten.

IV. Mit Salpetersäure $D = 1.52$ und Essigsäure.

Arbeitet man in der Kälte und unter den bei der Nitrierung des Nitrobenzol-sulfonyl-*p*-anisidins angegebenen Bedingungen, so ergibt sich als Resultat ein Gemisch von zwei Verbindungen, welche durch Umkrystallisation aus Alkohol getrennt werden. Das schwerer lösliche Produkt bildet kleine, citronengelbe Prismen. Schmp. 132° . Es besteht aus dem schon oben beschriebenen Mononitro-3-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidin.

Die zweite Substanz, welche aus den alkoholischen Mutterlaugen durch Wasserzusatz ausgefällt werden kann und mit 20% Ausbeute an Reinprodukt sich bildet, entspricht dem früher beschriebenen Dinitro-2,5-[nitrotoluol-sulfonyl]-*p*-anisidin.

Unter Anwendung größerer Salpetersäuremengen, beispielsweise 16 Teile auf 1 Teil Acylderivat, erhält man nur 20% an Mononitro- und 100% Dinitroderivat. Bei 60° mit gleichem Mengenverhältnis bilden sich mit einer Ausbeute von 65% an gereinigter Substanz dieselben Körper.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die im Kerne trinitrierten Derivate sich aus den beiden beschriebenen Acyl-*p*-anisidinen mit Salpetersäure von der Dichte 1.38 bilden. Bei den früher beschriebenen Nitrobenzoyl-*p*-anisidinen hingegen war zur Erzielung desselben Resultates eine Säure von der Dichte 1.52 erforderlich. Die Anwesenheit der »Nitrobenzol-« oder »Nitrotoluol-sulfonyl-« Reste in der »Amino-« Gruppe scheint demzufolge einesteils die Bildung der Trinitro-

derivate zu erleichtern, während sie andererseits die Oxydierbarkeit des Moleküls zu befördern scheint. Die Ausbeuten waren bei diesen Versuchen gewöhnlich gering.

Überdies beobachtet man, daß durch Einwirkung der Säure $D = 1.52$ bei Gegenwart von Essigsäure die Bildung des Mononitroderivates stattfindet, da man gezwungen ist, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten. Unter gleichen Bedingungen findet mit einer Säure von der Dichte $= 1.38$ keine Reaktion statt, und bei höherer Temperatur entstehen die Dinitrokörper.

Alle untersuchten Verbindungen sind durch konzentrierte Schwefelsäure leicht verseifbar und unterscheiden sich dadurch von den teilweise schwer verseifbaren Nitro-benzoyl-*p*-anisidinen.

Vergleichen wir ferner die zwei Acylderivate, die den Inhalt dieser Untersuchung bilden, unter sich, so konstatieren wir Folgendes: Das Nitrotoluol-sulfonyl-*p*-anisidin ist weniger leicht oxydierbar, als das Nitrobenzol-sulfonyl-Derivat, denn bei dem ersteren erhält man mit Salpetersäure $D = 1.52$ und Essigsäure bei einer Temperatur von 60° 65 % an Nitroprodukt, während das zweite schon bei 52° zersetzt wird. Endlich erhalten wir mit dem Toluolderivat bei gleicher Behandlung ein Produkt, welches zu mehr als der Hälfte aus dem 2,3-Dinitroderivat besteht. Der übrige Teil ist vom 2,5-Dinitrokörper gebildet. Mit dem Benzolderivat hingegen entsteht der letztere fast ausschließlich.

Zusammenfassend kann man aus diesen Versuchen schließen, daß die »Nitrobenzol-« und »Nitrotoluol-sulfonyl-«Reste auf die Nitrierung sowohl in quantitativer Beziehung als auch hinsichtlich der Orientierung der »Nitro-«Gruppe im Molekül, einen etwas verschiedenen Einfluß ausüben.

Es erscheint uns daher zweckmäßig, das Studium dieser Frage fortzusetzen unter Änderung der Natur des an der »Amino-«Gruppe befindlichen Substituenten.

Genf, Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.