

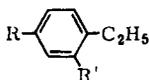
ALEXANDER KÖVENDI und MAGDA KIRCZ

Synthese von Halogen-, Amino-, Sulfonyl- und Aminosulfonyl-nitro-äthylbenzolen

Aus dem Chemisch-Pharmazeutischen Forschungsinstitut Cluj (Klausenburg), Rumänien
(Eingegangen am 3. Juli 1963)

Durch Halogenierung, Nitrierung oder SANDMEYER-Reaktion wird, ausgehend von substituierten Äthylbenzolen, eine Reihe von Halogen- und Amino-nitro-äthylbenzolen dargestellt. Aus Chlorsulfonyl-nitro-äthylbenzolen werden mit Aminen die entsprechenden Sulfonamide gewonnen.

Während unserer Arbeiten über den Einfluß von Substituenten auf die Isonitrierungsreaktion bei Nitro-äthylbenzolen haben wir eine Reihe von *p*-substituierten *o*-Nitro-äthylbenzolen und *o*-substituierten *p*-Nitro-äthylbenzolen (Halogen-, Amino-, Aminosulfonyl- und Methoxy-Substituenten) nach bekannten Methoden synthetisiert.



I: R = H	R' = NHAc	VI: R = NO ₂	R' = J
II: R = NO ₂	R' = NH ₂	VII: R = NH ₂	R' = NO ₂
III: R = H	R' = NH ₂	VIII: R = Cl	R' = NO ₂
IV: R = NO ₂	R' = Cl	IX: R = Br	R' = NO ₂
V: R = NO ₂	R' = Br	X: R = J	R' = NO ₂

4-Nitro-2-amino-äthylbenzol (II) gewannen kürzlich C. HANSCH¹⁾ sowie R. SUREAU und R. PERNOT²⁾ durch Nitrierung von 2-Acetamino-äthylbenzol (I) in konz. Schwefelsäure. Die Trennung der gebildeten 3-, 4- und 5-Nitro-Isomeren ist schwierig. Nach der Nitrierungsmethode von NÖLTING³⁾ erhält man jedoch aus 2-Amino-äthylbenzol in konz. Schwefelsäure fast ausschließlich 4-Nitro-2-amino-äthylbenzol (II).

2-Chlor-4-nitro-äthylbenzol (IV) erhielten wir durch direkte Chlorierung des 4-Nitro-äthylbenzols in Gegenwart von Eisenpulver als Katalysator; von dem als Nebenprodukt gebildeten 2,6-Dichlor-4-nitro-äthylbenzol läßt sich IV durch fraktionierte Destillation abtrennen. IV stellten wir auch durch direkte Nitrierung von 2-Chlor-äthylbenzol nach G. G. ECKE⁴⁾ her. Als Hauptprodukt entsteht dabei jedoch 2-Chlor-5-nitro-äthylbenzol.

2-Brom-4-nitro-äthylbenzol (V) ist von C. G. ALBERTI und V. VALCAVI^{5a)} durch Nitrierung von 2-Brom-äthylbenzol erhalten worden. Wir gewannen V durch Bromierung von 4-Nitro-äthylbenzol^{5b)}. Gute Ausbeuten wurden auch bei der SANDMEYER-Reaktion mit II erzielt. Beide Wege führten zu V. 2-Jod-4-nitro-äthylbenzol (VI) wurde durch direkte Jodierung nach A. N. NOVIKOV⁶⁾ und durch Behandlung des diazotierten II mit NaJ erhalten.

1) J. org. Chemistry **20**, 1026 [1955].

2) Bull. Soc. chim. France **1958**, 152.

3) E. NÖLTING und A. COLLIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 261 [1884].

4) G. G. ECKE, J. P. NAPOLITANO, A. H. FILBEY und A. I. KOLKA, J. org. Chemistry **22**, 639 [1957].

5) a) Gazz. chim. ital. **87**, 329 [1957]; b) J. P. LAMBOOY, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2804 [1950].

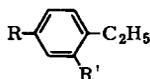
6) J. allg. Chem. (russ.) **24**, 655 [1954]; C. A. **49**, 5338a [1955].

4-Chlor-2-nitro-äthylbenzol (VIII) erhielten wir nach SANDMEYER aus VII und durch Chlorierung von 2-Nitro-äthylbenzol neben 6-Chlor-2-nitro-äthylbenzol. Zum Strukturbeweis wurde das isolierte 6-Chlor-2-nitro-äthylbenzol nach BECHAMP zu 6-Chlor-2-amino-äthylbenzol reduziert und anschließend acetyliert. Bei der Nitrierung von 4-Chlor-äthylbenzol nach l. c.⁴⁾ erhält man ein Gemisch von 4-Chlor-2-nitro- (VIII) und 4-Chlor-3-nitro-äthylbenzol.

4-Brom-2-nitro-äthylbenzol (IX) stellten wir durch SANDMEYER-Reaktion aus 2-Nitro-4-amino-äthylbenzol (VII) her. Aus diazotiertem VII erhielt man mit KJ 4-Jod-2-nitro-äthylbenzol (X).

Das in der Literatur unbekannt 3-Brom-4-nitro-äthylbenzol wurde, ausgehend von 2-Acetamino-äthylbenzol (I), auf dem im Versuchsteil (S. 1899) beschriebenen Weg dargestellt.

Die Sulfonamide XI–XIV und XVI–XVIII erhielten wir aus den entsprechenden Sulfochloriden mit wäßrigen Lösungen von Aminen in 70–80-proz. Ausbeuten.



XI: R = (CH ₃) ₂ N-SO ₂ -	R' = NO ₂	XVI: R = NO ₂	R' = (CH ₃) ₂ N-SO ₂ -
XII: R = (C ₂ H ₅) ₂ N-SO ₂ -	R' = NO ₂	XVII: R = NO ₂	R' = (C ₂ H ₅) ₂ N-SO ₂ -
XIII: R = N-SO ₂ -	R' = NO ₂	XVIII: R = NO ₂	R' = N-SO ₂ -
XIV: R = N-SO ₂ -	R' = NO ₂	XIX: R = NO ₂	R' = CH ₃ O
XV: R = SO ₂ -	R' = NO ₂	XX: R = CH ₃ O	R' = NO ₂

Bei der Sulfochlorierung des 4-Nitro-äthylbenzols wandten wir die Methode von C. HANSCH¹⁾ an. Das erhaltene Sulfochlorid wurde ohne weitere Reinigung in das entsprechende Sulfonamid übergeführt. Das Sulfochlorid des 2-Nitroäthylbenzols erhielten wir nach der gleichen Methode, wobei die 2-Nitro-Verbindung rascher reagierte als 4-Nitro-äthylbenzol. 4-Nitro-2-hydroxy-äthylbenzol¹⁾ lieferte mit Dimethylsulfat den Methyläther XIX; analog wurde der Methyläther XX dargestellt. Das 2-Nitro-4-chlorsulfonyl-äthylbenzol wurde mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Benzol behandelt und ergab die Verbindung XV.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Analysen wurden in dem analytischen Laboratorium des Chemisch-Pharmazeutischen Forschungsinstitutes von L. MORARU, M. HERMAN und I. MUREȘAN ausgeführt.

4-Nitro-2-amino-äthylbenzol (II): Zu 7.0 kg konz. Schwefelsäure fügt man unter Rühren und gutem Kühlen 605 g (5.00 Mol) 2-Amino-äthylbenzol (III) so hinzu, daß die Temperatur 10° nicht überschreitet. Man kühlt auf -5° ab und gibt im Laufe einer Stde. ein Gemisch von 350 g Salpetersäure (*d* 1.51) und 1.0 kg konz. Schwefelsäure hinzu, wobei man die Temperatur zwischen -5° und 0° hält. Nach weiteren 30 Min. bei dieser Temperatur gießt man auf Eis. Das erhaltene Gemisch wird mit gasförmigem Ammoniak bis zum pH-Wert 8 neutralisiert. Um hierbei 50–60° einhalten zu können, ist starke Kühlung nötig. Bei 10° scheidet sich II ab. Aus Methanol Ausb. 684 g (80%), Schmp. 63–64° (Lit.: 60–61°¹⁾, 61.5–62°²⁾ 7).

⁷⁾ Es wurde reines, isomerenfreies, über das Hydrochlorid gereinigtes 2-Amino-äthylbenzol verwendet. Die Hydrochloride der *p*- und *m*-Isomeren sind löslicher als die der *o*-Verbindung. Das Acetylderivat des so gereinigten 2-Amino-äthylbenzols hat den Schmp. 113 bis 114°.

2-Chlor-4-nitro-äthylbenzol (IV): In die Mischung von 750 g (5.00 Mol) *4-Nitro-äthylbenzol*, 1.0 g Jod und 10 g Eisenpulver leitet man unter Rühren 355 g (5.00 Mol) *Chlor* ein und rührt dann noch 1 Stde. bei 35–40°. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser, 5-proz. Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird fraktioniert destilliert, Sdp.₁₅ 135–140°, Ausb. 530 g *IV* (57%).

$C_8H_8ClNO_2$ (185.6) Ber. Cl 19.10 N 7.55 Gef. Cl 19.40 N 7.20

Nitrierung von 2-Chlor-äthylbenzol: Zu einem Gemisch von 281 g (2.00 Mol) *2-Chlor-äthylbenzol* und 500 g 80-proz. Schwefelsäure fügt man bei 35–40° unter heftigem Rühren ein Gemisch von 187 g konz. *Salpetersäure* und 460 g 80-proz. Schwefelsäure. Anschließend erwärmt man langsam auf 90° und hält 30 Min. bei dieser Temperatur. Nach Abkühlen wird auf Eis gegossen, die organische Schicht abgetrennt und mit Wasser und 10-proz. Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach dem Trocknen wird i. Vak. destilliert. Man erhält ein Gemisch von ungefähr 2 Tln. *2-Chlor-5-nitro-äthylbenzol* und 1 Tl. *IV*, Siedebereich 140–155°/18 Torr. Ausb. 297 g (80%).

2-Brom-4-nitro-äthylbenzol (V)

a) Man läßt innerhalb von ca. 5 Stdn. bei 30–40° in ein Gemisch aus 755 g (5.00 Mol) *4-Nitro-äthylbenzol*, 10 g Eisenpulver und 1 g Jod unter Rühren 800 g (5.00 Mol) *Brom* tropfen. Die Temperatur wird dann auf 50–55° gebracht und während 3 Stdn. eingehalten. Man wäscht mit Wasser, 10-proz. Natriumcarbonatlösung und wieder mit Wasser. Durch fraktionierte Destillation erhält man 460 g *V* (40%), Schmp. 31.5–32° (aus Äthanol).

b) Man löst 16.6 g (100 mMol) *II* in 60 g 50-proz. Schwefelsäure und gießt auf 150 g Eis und Wasser. Hierzu fügt man 7.0 g $NaNO_2$ in 20 ccm Wasser, wobei die Temperatur auf 0–10° gehalten wird. Die Diazoniumsalzlösung wird in 200 ccm 40-proz. *Bromwasserstoffsäure* mit 15 g Kupfer(I)-bromid gegossen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 12.7 g *V*, Ausb. 55%, Schmp. 31.2° (aus Äthanol) (Lit.^{5b}): 31.5–32°).

$C_8H_8BrNO_2$ (230.1) Ber. Br 34.74 N 6.09 Gef. Br 34.30 N 6.20

2-Jod-4-nitro-äthylbenzol (VI)

a) Auf dem Wasserbad wird ein Gemisch von 7.55 g *4-Nitro-äthylbenzol* (50 mMol), 6.35 g *Jod*, 15 ccm Essigsäure, 6 ccm CCl_4 und 11.2 ccm konz. Schwefelsäure erwärmt. Hierzu fügt man während 30 Min. 3.4 ccm *Salpetersäure* (d 1.4) und hält 6 Stdn. bei 70–80°. Anschließend werden das Jod und das nicht umgesetzte Nitro-äthylbenzol mit Wasserdampf entfernt. Ausb. 8.3 g *VI* (60%), Schmp. 48°.

b) 16.6 g *II* werden nach der für *V* angegebenen Methode diazotiert und in eine Lösung aus 26 g *NaJ* in 40 ccm Wasser gegossen. Man erhält 19.4 g (70%) *VI*, Schmp. 49°.

$C_8H_8JNO_2$ (277.1) Ber. J 45.81 N 5.06 Gef. J 45.30 N 5.10

2-Nitro-4-amino-äthylbenzol (VII): *4-Amino-äthylbenzol* wurde wie bei der Darstellung von *II* *nitriert*. Das Reaktionsgemisch muß nicht mit Ammoniak neutralisiert werden, nachdem es auf Eis gegossen wurde, weil das Sulfat von *VII* in Wasser ausfällt. Man saugt ab, nimmt in Wasser auf und erwärmt auf 50°. Dann wird Ammoniak bis zum pH-Wert 8 eingeleitet. Nach Abkühlung wird abgesaugt. Aus 600 g Ausb. 665 g (80%) *VII*, Schmp. 44–45°.

4-Chlor-2-nitro-äthylbenzol (VIII)

a) Man löst 16.6 g *VII* in 50 ccm konz. Salzsäure und 250 ccm Wasser durch Erwärmen. Beim Abkühlen fällt das Aminhydrochlorid kristallin aus. Die Lösung wird zwischen 0–10° mit 7.0 g $NaNO_2$ in 20 ccm Wasser diazotiert; man fügt 1 g Harnstoff hinzu und saugt ab. Das Filtrat wird bei 80° in eine Lösung aus 16 g Kupfer(I)-chlorid in 150 ccm 25-proz. *Salzsäure* gegossen und ungefähr 30 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Man

extrahiert mit Benzol und wäscht mit 10-proz. Natronlauge und Wasser. Nach der Destillation erhält man 13 g (70%) VIII, Sdp.₁₆ 132–135°.

$C_8H_8ClNO_2$ (185.6) Ber. Cl 19.10 N 7.55 Gef. Cl 19.30 N 6.20

b) 750 g 2-Nitro-äthylbenzol werden ähnlich wie 4-Nitro-äthylbenzol chloriert. Nach Destillation erhält man ein Gemisch von 4-Chlor-2-nitro-äthylbenzol (VIII) und 6-Chlor-2-nitro-äthylbenzol: 610 g, Sdp.₂₀ 130–150°.

6-Chlor-2-acetamino-äthylbenzol: 46 g des obigen Halogen-nitro-äthylbenzol-Gemisches werden nach der für Halogenabkömmlinge des 2-Nitro-äthylbenzols angegebenen Methode⁸⁾ isonitrosiert. Nach Isolierung des 4-Chlor-2-nitro-acetophenonoxims wird aus dem Benzol-extrakt das 6-Chlor-2-nitro-äthylbenzol folgendermaßen erhalten: Das nach Entfernen des Benzols verbliebene Öl wird i. Vak. destilliert und die Fraktion 125–130°/15 Torr aufgefangen (17.3 g). Zu dem Destillat, das hauptsächlich 6-Chlor-2-nitro-äthylbenzol enthält, gibt man ein Gemisch von 60 ccm Wasser und 12 ccm Essigsäure, kocht 6 Stdn. mit 18 g Eisenfeilspänen, filtriert, wäscht das Eisenoxyd mit 50 ccm Äthanol, destilliert das Äthanol aus dem vereinigten Wasser/Äthanol-Gemisch ab, fügt 100 ccm Wasser zu und extrahiert mit Benzin (3 × 20 ccm). Der Benzinextrakt wird mit 10 ccm 10-proz. Natronlauge und 10 ccm Wasser gewaschen, das Benzin abgedampft, der ölige Rückstand i. Vak. destilliert (Sdp.₁₁ 118–121°, 13.1 g) und zum 6-Chlor-2-acetamino-äthylbenzol acetyliert, Schmp. 165–166°⁹⁾.

4-Brom-2-nitro-äthylbenzol (IX): 16.6 g (100 mMol) VII werden bei 0–5° mit einer Lösung von 7.0 g NaNO₂ in 20 ccm Wasser, 150 ccm 30-proz. Bromwasserstoffsäure und 100 ccm Wasser diazotiert. Man gießt in eine Lösung von 100 ccm 30-proz. Bromwasserstoffsäure, 15 g Kupfersulfat · 5 H₂O und 6 g Kupferpulver (hergestellt aus Kupfersulfat mit Zinkstaub), erwärmt auf 80° und hält noch 30 Min. bei dieser Temperatur. Ausb. 17.5 g IX (76%), Sdp.₂ 113–115°.

$C_8H_8BrNO_2$ (230.1) Ber. Br 34.74 N 6.09 Gef. Br 34.80 N 6.20

4-Jod-2-nitro-äthylbenzol (X): 16.6 g (100 mMol) VII werden in 150 ccm 20-proz. Schwefelsäure gelöst und in üblicher Weise mit 7.0 g NaNO₂ in 20 ccm Wasser diazotiert. Man fügt 1 g Harnstoff hinzu und gießt das Filtrat in eine Lösung von 26 g Kaliumjodid in 40 ccm Wasser. Ausb. 20.2 g X (73%), Schmp. 43–44°.

$C_8H_8JNO_2$ (277.1) Ber. J 45.81 N 5.06 Gef. J 46.06 N 5.07

3-Brom-4-nitro-äthylbenzol

5-Brom-2-acetamino-äthylbenzol: Zu einer Lösung aus 163 g I (Schmp. 113–114°) in 150 ccm Essigsäure (gelöst durch leichtes Erwärmen, dann abgekühlt) werden unter Rühren 160 g Brom getropft. Man hält 1 Stde. bei 30–35°, gießt dann in 5 l Eiswasser, saugt ab und wäscht mit Wasser. Ausb. 201 g 5-Brom-2-acetamino-äthylbenzol (83%), Schmp. 147–148°.

$C_{10}H_{12}BrNO$ (240.1) Ber. Br 33.15 Gef. Br 32.00

Hydrolyse: Die Acetylverbindung wird mit einem Gemisch von 250 ccm Äthanol und 250 ccm konz. Salzsäure gekocht. Nach Abkühlung kristallisiert das Aminhydrochlorid aus. Man saugt ab und wäscht mit halbkonz. Salzsäure. Die freie Base wird durch Zugabe von 10-proz. Natronlauge erhalten. Nach Extrahieren mit Benzol und Destillieren i. Vak. (Sdp.₈ 134–138°) erhält man 170 g 5-Brom-2-amino-äthylbenzol (85%).

⁸⁾ A. KÖVENDI und M. KIRCZ, Chem. Ber. 97, 1902 [1964], nachstehend.

⁹⁾ R. STROH, J. EBERSBERGER, H. HABERLAND und W. HAHN, Angew. Chem. 69, 126 [1957], geben dafür Schmp. 141–142° an. Die Autoren gewinnen die Verbindung aus *m*-Chloranilin durch Äthylieren. Wir vermuten, daß der Wert mit dem für 5-Chlor-2-äthylacetanilid angegebenen (Schmp. 165–166°) verwechselt worden ist. Für 5-Chlor-2-äthylacetanilid geben nämlich G. G. ECKE, J. P. NAPOLITANO und A. H. FIBLEY, J. org. Chemistry 22, 642 [1957], den Schmp. 141–142° an.



Verbindung	R	R'	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse N S
XI	(CH ₃) ₂ N-SO ₂ -	NO ₂	90°	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₄ S (258.3)	Ber. 10.85 12.42 Gef. 10.95 12.44
XII	(C ₂ H ₅) ₂ N-SO ₂ -	NO ₂	35—36°	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₄ S (286.4)	Ber. 9.78 11.20 Gef. 9.85 11.30
XIII		NO ₂	60—61°	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₄ S (298.4)	Ber. 9.39 10.75 Gef. 9.45 10.73
XIV		NO ₂	130°	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₅ S (300.3)	Ber. 9.33 10.68 Gef. 9.23 10.56
XVI	NO ₂	(CH ₃) ₂ N-SO ₂ -	114—115°	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₄ S (258.3)	Ber. 10.85 12.42 Gef. 11.0 12.51
XVII	NO ₂	(C ₂ H ₅) ₂ N-SO ₂ -	45°	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₄ S (286.4)	Ber. 9.78 11.20 Gef. 9.73 11.10
XVIII	NO ₂		126—127°	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₅ S (300.3)	Ber. 9.33 10.68 Gef. 9.21 10.65
XIX	NO ₂	CH ₃ O	Sdp. ₂ 126—127° Sdp. ₁ 108—109°	C ₉ H ₁₁ NO ₃ (181.2)	Ber. 7.73 7.65 Gef. 7.65

5-Brom-4-nitro-2-amino-äthylbenzol: In 3.0 kg auf -5° gekühlte konz. Schwefelsäure werden unter Rühren 200 g (1.00 Mol) *5-Brom-2-amino-äthylbenzol* so eingetropfet, daß die Temperatur 10° nicht überschreitet. Man kühlt auf -7 bis -3° ab und gibt 45 ccm konz. *Salpetersäure* hinzu, wobei jedoch diese Temperatur nicht überschritten werden darf, hält das Reaktionsgemisch noch 30 Min. bei dieser Temperatur und gießt dann auf 4 kg fein zerstoßenes Eis. Die erhaltenen Kristalle werden abgesaugt, in überschüss. 10-proz. Ammoniak aufgenommen und unter Rühren wird leicht erwärmt. Nach Absaugen der freien Base Ausb. 220 g (90%), Schmp. $99-100^{\circ}$. Gelbe Kristalle, die aus Benzol umgelöst werden können: Schmp. $100-101^{\circ}$.

$C_8H_9BrN_2O_2$ (245.1) Ber. Br 32.61 N 11.43 Gef. Br 32.56 N 11.38

Durch Acetylierung des Amins wird *5-Brom-4-nitro-2-acetamino-äthylbenzol* erhalten. Schmp. $192-193^{\circ}$, hellgelbe Kristalle (aus Äthanol).

$C_{10}H_{11}BrN_2O_3$ (287.1) Ber. Br 27.83 N 9.76 Gef. Br 27.65 N 9.62

3-Brom-4-nitro-äthylbenzol: Zu einem Gemisch von 24.5 g (100 mMol) *5-Brom-4-nitro-2-amino-äthylbenzol* und 250 ccm Äthanol werden bei $20-25^{\circ}$ unter Rühren 15 ccm konz. Schwefelsäure und 15 g *Äthylnitrit* hinzugefügt. Man gibt dann noch 5 g fein gepulvertes Kupfer zu und rührt bei dieser Temperatur 8 Stdn. Nach Zugabe von 300 ccm Wasser destilliert man den Alkohol ab, nimmt den Rückstand in Benzol auf und wäscht mit 10-proz. Natronlauge und Wasser. Das zurückbleibende Öl wird destilliert. Sdp.₂ $120-123^{\circ}$, Ausb. 12.2 g (53%) *3-Brom-4-nitro-äthylbenzol*.

$C_8H_8BrNO_2$ (230.1) Ber. Br 34.74 N 6.09 Gef. Br 34.20 N 6.30

2-Nitro-4-dimethylaminosulfonyl-äthylbenzol (XI): Zu 100 g 30-proz. wäßr. *Dimethylamin* fügt man unter Rühren und Kühlen 50 g *2-Nitro-4-chlorsulfonyl-äthylbenzol* in 100 ccm Benzol. Die Temperatur wird auf $25-30^{\circ}$ gehalten und dabei 6 Stdn. gerührt. Durch Wasserdampfdestillation wird das Benzol und überschüss. Amin entfernt. Man erhält 41.3 g rohes XI. Aus Äthanol Schmp. 90° .

$C_{10}H_{14}N_2O_4S$ (258.3) Ber. N 10.85 S 12.42 Gef. N 10.95 S 12.44

Nach diesem Verfahren sind die Sulfonamide XII—XIV und XVI—XVIII in 70—85-proz. Ausb. hergestellt worden (Tab.).

2-Nitro-4-phenylsulfonyl-äthylbenzol (XV): Zu einer Lösung von 50 g *2-Nitro-4-chlorsulfonyl-äthylbenzol* in 200 ccm Benzol (thiophenfrei) fügt man unter Rühren 30 g gepulvertes Aluminiumchlorid. Man erwärmt innerhalb von 3 Stdn. auf dem Wasserbade langsam bis auf Rückflußtemperatur, gießt nach Abkühlen auf 200 g Eis und trennt das Benzol ab. Der nach Entfernen des Benzols verbleibende Rückstand wird aus Methanol umgelöst. Ausb. 42.5 g XV (73%), Schmp. $63-64^{\circ}$.

$C_{14}H_{13}NO_4S$ (291.3) Ber. N 4.81 S 11.01 Gef. N 5.01 S 11.10

2-Nitro-4-methoxy-äthylbenzol (XX): Zu einer aus 70 ccm Äthanol, 20 ccm Wasser, 12 g NaOH und 33.4 g *2-Nitro-4-hydroxy-äthylbenzol* bestehenden Lösung fügt man unter Rühren 37.8 g *Dimethylsulfat*, wobei die Temperatur auf $15-20^{\circ}$ gehalten wird. Man rührt noch 6 Stdn. Das Äthanol wird durch Wasserdampfdestillation entfernt, die gebildete Verbindung mit Benzol extrahiert und die organische Phase mit 10-proz. Natronlauge und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach Entfernen des Benzols wird das hinterbliebene Öl i. Vak. destilliert. Sdp.₂ $120-121^{\circ}$, Ausb. 31.2 g XX (86%), n_D^{20} 1.5405.

$C_9H_{11}NO_3$ (181.2) Ber. N 7.73 Gef. N 7.82