

# Molekülverbindungen der 3,5-Dinitrobenzoesäure und 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure mit verschiedenen tertiären Aminen

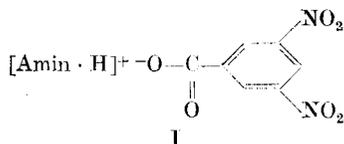
VON HARRY V ENNER

Mit 3 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Es wurden eine Reihe von Molekülverbindungen zwischen tertiären Aminen und 3,5-Dinitrobenzoesäure, 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure, sowie deren Methylester untersucht. Die Bildung der Molekülverbindung ruft zumeist Auftreten von Farbigkeit hervor. Die Verbindungen konnten isoliert und zur Analyse gebracht werden. Die Stabilität der einzelnen Molekülverbindungen wird untereinander verglichen.

Die 3,5-Dinitrobenzoesäure bildet bei der Reaktion mit tertiären Aminen im Molverhältnis 1:1 Verbindungen vom Typ der Pyridiniumsalze<sup>1)</sup>:



Wenn man bei der Reaktion einen Überschuß an Amin verwendet, erhält man Verbindungen, die 2 Mole Base auf ein Mol 3,5-Dinitrobenzoesäure enthalten. Diese Produkte sind als Molekülverbindungen aufzufassen.

So bildet das Pyridiniumsalz der 3,5-Dinitrobenzoesäure fast farblose, gut ausgebildete kleine Blättchen, die an der Luft nicht verwittern und selbst über  $P_2O_5$  kein Pyridin verlieren. Das Pyridin ist hier also sehr fest gebunden. Dagegen stellt das 2:1-Addukt eine farblose, in sehr großen, weichen Nadeln kristallisierende Substanz dar, die beim Stehen an der Luft innerhalb einiger Stunden deutlich zu verwittern beginnt und dabei unter Pyridinverlust in das Pyridiniumsalz übergeht (Abb. 1: a u. b).

<sup>1)</sup> P. PFEIFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 1581 (1914); H. LEY u. A. GRAU, Z. physik. Chem. **100**, 271 (1922).

Wenn man das Pyridiniumsalz der 3,5-Dinitrobenzoesäure in eine Pyridinatmosphäre bringt, so bildet sich in kurzer Zeit ohne merkliche Erwärmung das 2:1-Addukt, das im Falle des Pyridins noch weiteres Kristallpyridin anzulagern vermag, wie aus der Kurve 1a hervorgeht; daß dabei Verbindungen mit einem Molverhältnis 3:1 oder mehr entstehen, ist nicht anzunehmen, da es nicht gelingt, stöchiometrische Verbindungen mit einem höheren Gehalt als 2:1 zu erhalten. Die Pyridinaufnahme erfolgt so gierig, daß schließlich das 2:1-Addukt in überschüssigem Pyridin sich auflöst und eine klare Lösung resultiert<sup>2)</sup>. Bemerkenswert ist dabei der Einfluß des Lichtes auf das Reaktionsvermögen. Während bei Belichtung mit einer 500-Watt-Glühlampe die

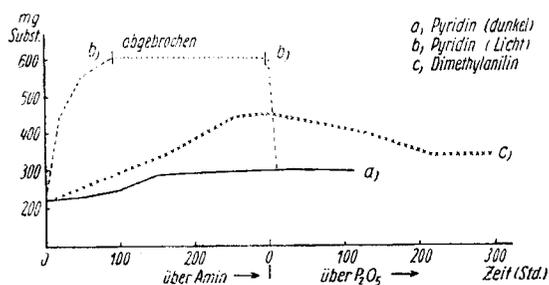


Abb. 1. Reaktion von 3,5-Dinitrobenzoesäure mit Pyridin und Dimethylanilin im Dampfzustand bei 23°

Pyridinaufnahme in kurzer Zeit schon 2 Mol übersteigt, bleibt im Dunklen die Pyridinaufnahme beim Pyridiniumsalz stehen (1:1-Addukt). Die Tageslichtwerte zeigen gegenüber der starken Lichtwirkung eine Verzögerung.

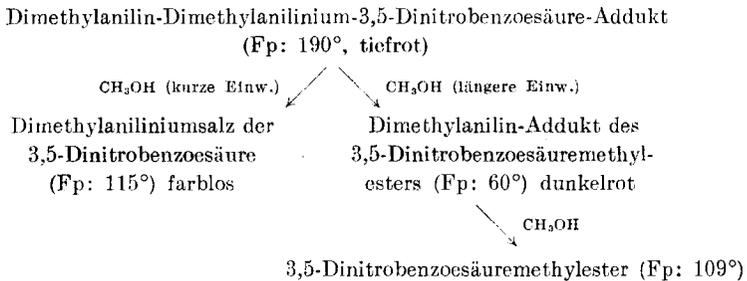
Überträgt man diese Verhältnisse auf andere tertiäre Amine, wie Dimethylanilin, Chinolin und N-Äthylpiperidin, so ergeben sich einige charakteristische Abweichungen (Tabelle 1). Beim Chinolin liegen die Verhältnisse ebenso wie beim Pyridin. Auffällig bei beiden Systemen ist das Symptatgehen der Schmelzpunktdifferenzen der 1:1- und 2:1-Verbindungen von etwa 45° und die Farbvertiefung in Richtung auf das Addukt beim Chinolin. Im Gegensatz dazu steht das Triäthylamin-Addukt. Hier gelang es nicht, trotz Anwendung eines hohen Überschusses an Amin, die 2:1-Verbindung zu fassen, während jedoch das 1:1-Addukt gelbe Farbe besitzt. Ähnliches Verhalten zeigt ebenfalls das N-Äthylpiperidin. Auch in diesem Fall weist das 1:1-Addukt Farbigeit auf (rote Farbe). Wesentlich kompliziertere Zusammenhänge ergeben sich beim Dimethylanilin. Das Dimethylaniliniumsalz ist zwar farblos, nimmt aber beim Erhitzen wie auch bei Belichtung blaßrote Farbe an; hier ist die Farbvertiefung beim 2:1 Addukt sehr stark (tief-

<sup>2)</sup> Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß die meisten Pyridiniumsalze zerfließliche Substanzen darstellen, die stets mehr als 2 Mol Pyridin als Kristall-Pyridin anlagern (u. a. WEDEKIND, Ber. dtsh. chem. Ges. **34**, 2070 (1901).

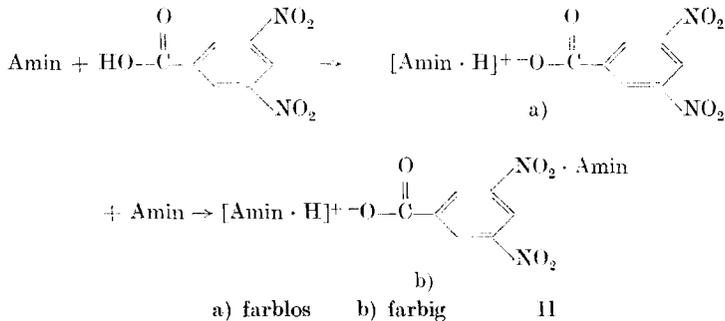
Tabelle 1. Verbindungen von Aminen mit 3,5-Dinitrobenzoesäure, 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure und deren Ester

	ohne Amin		Pyridin		Chinolin		Triäthylamin		N-Äthylpiperidin		Dimethylamin	
	1 Mol Amin	2 Mol Amin	1 Mol Amin	2 Mol Amin	1 Mol Amin	2 Mol Amin	1 Mol Amin	2 Mol Amin	1 Mol Amin	2 Mol Amin	1 Mol Amin	2 Mol Amin
3,5-Dinitrobenzoesäure	farblose Blättchen Fp: 204°	farblose lange Nadeln Fp: 170° (verw.)	farblose Krist. Fp: 148°	rote Nadeln Fp: 102°	gelbe Krist. Fp: 163°	—	gelb-braune Krist. Fp: 163°	—	farblose Krist. Fp: 115°	tiefrote Tafeln Fp: 190° (verw.)	—	—
4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure	farblose Prismen, hohe Lichtbrechung (aus CH <sub>3</sub> OH) Fp: 159° hellgelbe Blättchen (H <sub>2</sub> O)	breite flache farblose Nadeln Fp: 152° (verw.)	—	zerfließlich	—	—	braune kleine Nadeln Fp: 91°	—	farbl. Nadeln Fp: 120°	hellrote Kristalle Fp: 24° bis 32° (verw.)	—	—
3,5-Dinitrobenzoesäure methylester	farblose Kristalle Fp: 109°	—	—	—	—	—	—	—	dunkelrote Tafeln Fp: 60° (verw.)	—	—	—
4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäuremethylester	bläugelbe Nadeln (lang) Fp: 89° lichtempf.; aus Meth.- + Di-methylamin als fast farb. Prismen, hohe Lichtbrechung	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dissoziationskonstanten	—	1,71 · 10 <sup>-9</sup> 20°	6,3 · 10 <sup>-10</sup> 25°	5,65 · 10 <sup>-4</sup> 25°	—	—	—	—	—	—	—	1,15 · 10 <sup>-9</sup> 25°

rot). Komplikationen treten bei dem Versuch auf, das 2:1-Addukt aus Methanol umzukristallisieren. Zunächst entfärbt sich dabei die Substanz, und es gelingt, das Dimethylaniliniumsalz zu isolieren. Läßt man Methanol jedoch bei Zimmertemperatur einige Minuten einwirken, so erfolgt spontan Erwärmung und man erhält eine rote Lösung, aus der das Dimethylanilin-Addukt des 3,5-Dinitrobenzoesäuremethylesters auskristallisiert. Beim Auswaschen dieser Verbindung mit Methanol erhält man schließlich den farblosen Methylester der 3,5-Dinitrobenzoesäure (siehe Reaktionsschema).



Zur Deutung dieser Verhältnisse kann man sich des von PFEIFFER und LEY<sup>1)</sup>, sowie HERTEL<sup>3)</sup> angegebenen Schemas bedienen:

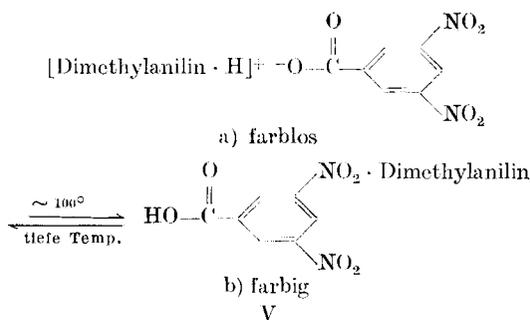


Ob der Molekülverbindungsbildung (Wechselwirkung Nitrogruppe der Säure mit Amin) die Ammoniumsalzbildung vorgelagert ist, wenn man ein tertiäres Amin mit 3,5-Dinitrobenzoesäure bzw. 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure reagieren läßt, hängt wahrscheinlich von der Basenstärke des verwendetenamins ab, wie HERTEL<sup>3)</sup> bei der Pikrinsäure in ähnlicher Weise beobachtet hat. Dies entspricht auch den Annahmen von KRÖHNKE, der die Bildung solcher Molekülverbindungen ebenfalls auf die Donator- bzw. Acceptor-Eigenschaften von Amin und Kohlenwasserstoff, Pikrinsäure, Phenol usw. zurückführt<sup>4)</sup>.

<sup>2)</sup> E. HERTEL, F. MISCHNAT, Ann. Chem. **451**, 179 (1926).

<sup>4)</sup> F. KRÖHNKE, Chem. Kolloquium Jena, Mai 1955.





Unterstrichen werden diese Verhältnisse bei der 3,5-Dinitrobenzoesäure noch durch die oben bereits angegebene eigenartige Reaktion des Dimethylanilin-Adduktes mit Methanol.

Für die Natur der bindenden Kräfte kommt bei allen Molekülverbindungen der 3,5-Dinitrobenzoesäure und 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure bzw. deren Ester, soweit sie Farbigkeit zeigen, Induktionsbindung im Sinne von BRIEGLER in Frage<sup>6)</sup>. Eine Ausnahme bildet das Pyridin-Addukt.

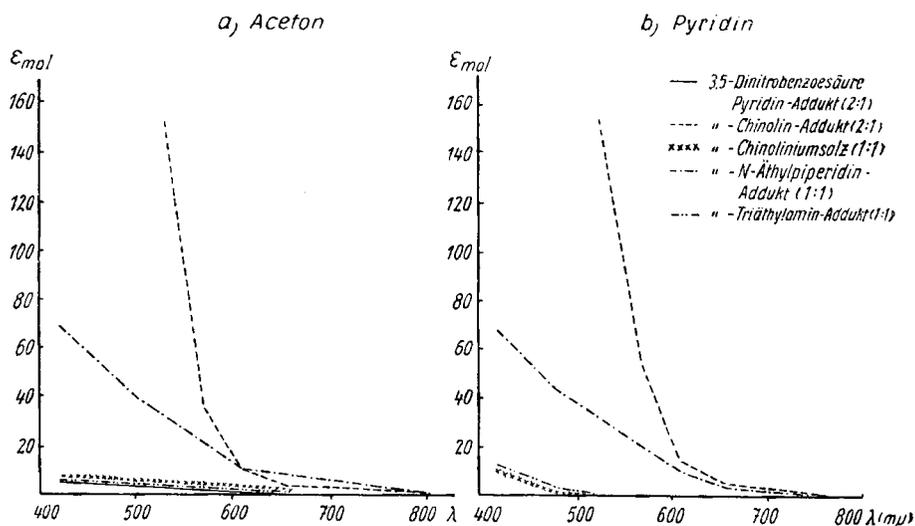
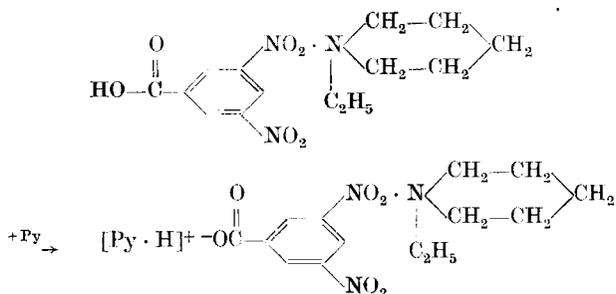


Abb. 2. Molarer Extinktionskoeffizient verschiedener Addukte in Pyridin und Aceton

Um die obigen Befunde zu verdeutlichen, wurden Absorptionsmessungen der einzelnen Addukte in verschiedenen Lösungsmitteln

<sup>6)</sup> G. BRIEGLER, „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur“, Verlag Ferd. Enke, Stuttgart, 1937.

durchgeführt. Dabei zeigt sich beim Übergang von Ammoniumsalz- auf Induktionsverbindung deutlich die Farbvertiefung in Aceton (Abb. 2a), abgesehen von den schwach farbigen Pyridin-Addukten. Ob in diesem Fall vielleicht eine Dipol-Dipol-Assoziation vorliegt, muß offen bleiben. Wie aus der Abb. 2b (Lösungsmittel: Pyridin) ersichtlich, ergibt sich keine wesentliche Änderung gegenüber der Farbigkeit in Aceton. Es ist anzunehmen, daß beim N-Äthylpiperidin-Addukt mit dem Lösungsmittel Pyridiniumsalzbildung erfolgt gemäß:



Hierbei tritt aber keine Veränderung der Induktionsbindung an der Nitrogruppe ein. Wenn man jedoch Dimethylanilin als Lösungsmittel verwendet, so resultiert in allen Fällen eine wesentliche Erhöhung der Werte für die molaren Extinktionskoeffizienten der einzelnen Addukte. Lediglich der bereits in Aceton und Pyridin außerordentlich hohe Wert für  $\epsilon_{\text{mol}}$  des Chinolin-Adduktes (2:1) bleibt erhalten. Bemerkenswerterweise zeigen alle übrigen Verbindungen gleichen Kurvenverlauf und nahezu übereinstimmende Werte.

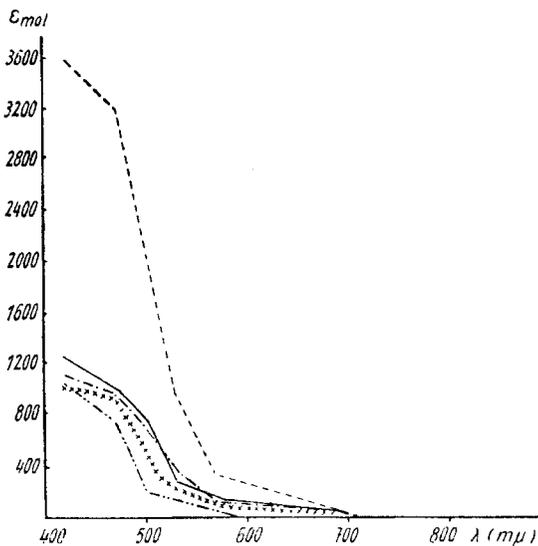
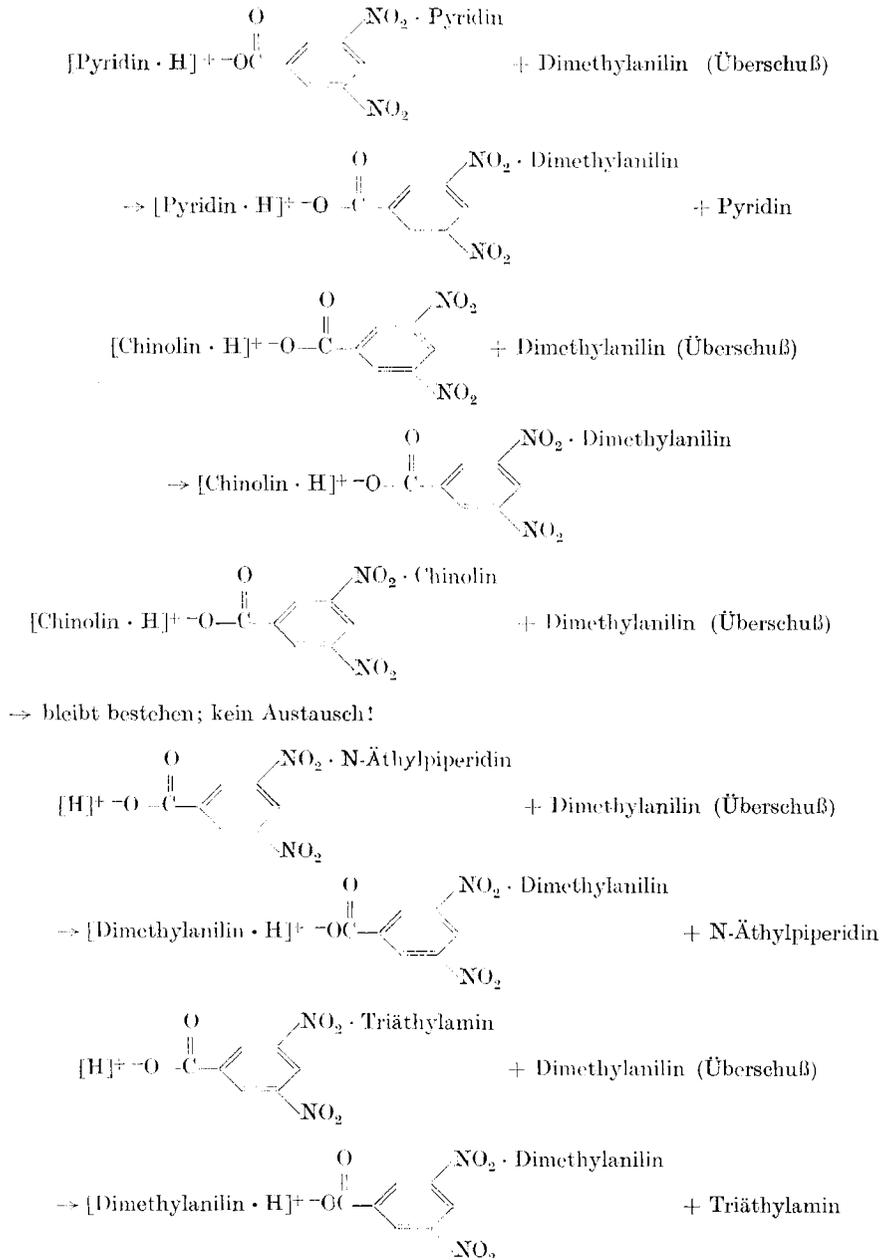


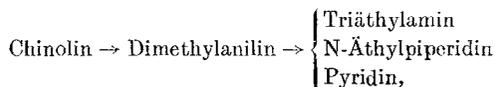
Abb. 3. Molarer Extinktionskoeffizient verschiedener Addukte in Dimethylanilin

Dies erklärt sich zwanglos, wenn man annimmt, daß in den letztgenannten Fällen die Farbigkeit auf dem gleichen elektronischen System beruht, d. h. daß hierbei die Farbgebung

auf der Wechselwirkung zwischen Dimethylanilin und einer der beiden Nitrogruppen des 3,5-Dinitrobenzoesäure-Restes der jeweiligen Addukte zurückzuführen ist. Dies wiederum ergibt sich aus folgendem Schema:



Auf Grund dieser Untersuchung wäre demnach folgende Verdrängungsreihe zu formulieren:



wobei Chinolin durch Dimethylanilin von der Nitrogruppe nicht abgedrängt werden kann, während andererseits Dimethylanilin alle übrigen erwähnten tertiären Amine von der Nitrogruppe verdrängt<sup>7)</sup>.

Bei den Messungen wurde die Eigenabsorption der Lösungsmittel durch Vergleichsmessung gegen das reine Lösungsmittel jeweils ausgeschaltet.

### Beschreibung der Versuche

#### 1. Darstellung des Pyridiniumsalzes der 3,5-Dinitrobenzoesäure und des Pyridin-Adduktes der 3,5-Dinitrobenzoesäure<sup>1)</sup>

(Molverhältnis Pyridin:Säure wie 1:1 bzw. 2:1)

1. a) Man bringt molare Mengen Pyridin (0,8 g) und 3,5-Dinitrobenzoesäure (2,1 g) zusammen und erwärmt mäßig. Es erfolgt Reaktion und Abscheidung des Pyridiniumsalzes. Das so gewonnene Salz wird im Vakuumexsikkator vorsichtig getrocknet. Man erhält farblose Nadeln, Fp: 170°.

1. b) Man kann das Pyridiniumsalz auch durch Auflösen von 3,5-Dinitrobenzoesäure in einer überschüssigen Menge Pyridin herstellen. Das überschüssige Pyridin wird im Vakuum abdestilliert, dabei kristallisiert zunächst das Pyridin-Addukt (Molverhältnis Pyridin:Säure 2:1) aus, Fp: 128°. Durch Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man schließlich durch Verwitterung des 2:1-Adduktes das unter a) aufgeführte Pyridiniumsalz.

Pyridinium-3,5-Dinitrobenzoesäure (Molverhältnis 1:1)

$C_{12}H_9N_3O_6$  Ber.: C = 49,49; H = 3,12; N = 14,43; MG = 291,22;

Gef.: C = 49,27; H = 3,29; N = 14,00; MG = 290 (Aceton).

Pyridin-Addukt (Molverhältnis 2:1)

$C_{17}H_{14}N_4O_6$  Ber.: Molgewicht = 340,31;

Gef.: Molgewicht = 340 (Aceton).

#### 2. Darstellung des Chinoliniumsalzes der 3,5-Dinitrobenzoesäure

(Molverhältnis 1:1)

Man bringt molare Mengen Chinolin (1,3 g) und 3,5-Dinitrobenzoesäure (2,1 g) zusammen und erwärmt mäßig. Es erfolgt Reaktion und Abscheidung des Chinoliniumsalzes. Das so gewonnene Salz wird im Vakuumexsikkator getrocknet. Man erhält weiße Kristalle, Fp: 148°.

$C_{16}H_{11}N_3O_6$  Ber.: C = 56,31; H = 3,25; N = 12,31; MG = 341,27;

Gef.: C = 56,31; H = 3,78; N = 12,28; MG = 340 (Aceton).

<sup>7)</sup> Jedoch wird in benzolischer Lösung Dimethylanilin durch Pyridin aus dem Dimethylanilin-Addukt verdrängt, selbst bei niederen Konzentrationen an Pyridin, wie entsprechende Versuche zeigten. Ohne Zweifel spielt das Resonanzvermögen des Amins für die Bildung und Stabilität wie auch die Farbigkeit der Molekülverbindung eine entscheidende Rolle.

### 3. Darstellung des Chinolin-Adduktes der 3,5-Dinitrobenzoesäure

(Molverhältnis 2:1)

Man löst 3,5-Dinitrobenzoesäure in einem Überschuß an Chinolin auf und erwärmt eine Zeitlang. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung im Vakuum eingeengt, wobei sich rote Nadeln abscheiden, die man absaugt und **kurz** mit kaltem Methanol nachspült. Man erhält Nadeln, Fp.: 102°.

$C_{25}H_{28}N_4O_6$  Ber.: C = 63,82; H = 3,86; N = 11,91; MG = 470,43;

Gef.: C = 63,94; H = 3,38; N = 11,87; MG = 230

(Nur halbes Molgewicht gefunden, da in  $CHCl_3$  anscheinend Spaltung erfolgt. Konnte nicht in Aceton gemessen werden.)

### 4. Darstellung des Triäthylamin-Adduktes der 3,5-Dinitrobenzoesäure

(Molverhältnis 1:1)

3,5-Dinitrobenzoesäure (2,2 g) werden in Triäthylamin (10 cm<sup>3</sup>) durch Erhitzen gelöst; dabei erfolgt Reaktion unter Abscheidung gelber Kristalle, die nach dem Absaugen mit Methanol ausgewaschen werden, Fp: 153°.

Andere Verbindungen konnten durch keinerlei Manipulation erhalten werden. Die Analyse ergibt, daß es sich bei den oben erwähnten Kristallen um das 1:1-Addukt handelt.

$C_{11}H_{14}O_6N_4$  Ber.: C = 49,83; H = 5,97; N = 13,41; MG = 313,31;

Gef.: C = 49,46; H = 5,96; N = 13,39.

### 5. Darstellung des N-Äthylpiperidin-Adduktes der 3,5-Dinitrobenzoesäure

(Molverhältnis 1:1)

4,2 g 3,5-Dinitrobenzoesäure werden in 50 cm<sup>3</sup> N-Äthylpiperidin 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Die 3,5-Dinitrobenzoesäure geht dabei in Lösung. Beim Abkühlen scheiden sich gelbbraune Kristalle ab, die nach dem Absaugen einen Schmelzpunkt von 163° besitzen.

$C_{14}H_{19}O_6N_3$  Ber.: C = 51,68; H = 5,89; N = 12,92; MG = 325,32;

Gef.: C = 51,70; H = 6,09; N = 12,77.

### 6. Darstellung des Pyridiniumsalzes der 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure

(Molverhältnis 1:1)

1 g 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure wird in etwa 10 cm<sup>3</sup> Pyridin heiß gelöst; beim Abkühlen kristallisieren breite, flache Nadeln aus. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man weiße Nadeln, Fp: 152°.

$C_{13}H_{11}O_6N_3$  Ber.: C = 51,15; H = 3,63; N = 13,77; MG = 305,24;

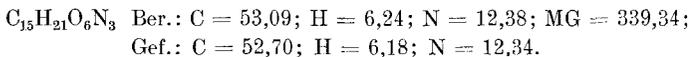
Gef.: C = 51,12; H = 4,04; N = 13,43; MG = 270 (Aceton).

### 7. Darstellung des N-Äthylpiperidin-Adduktes der 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure

(Molverhältnis 1:1)

2 g 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure werden in 20 cm<sup>3</sup> N-Äthylpiperidin 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Dabei geht die Säure in Lösung. Beim Abkühlen scheiden sich röt.

liche Kristalle ab. Nach dem Absaugen und Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man braune, kleine Nadeln, Fp: 91°.



### 8. Reaktion des Dimethylanilin mit 3,5-Dinitrobenzoesäure

a) 4 g 3,5-Dinitrobenzoesäure werden in etwa 20 cm<sup>3</sup> Dimethylanilin gelöst. Nach mehrtägigem Stehen im Vakuumexsikkator scheiden sich rote Kristalle ab. Nach dem Absaugen wird mit wenigen cm<sup>3</sup> eiskaltem Methanol ausgewaschen. Es wird kurz im Vakuumexsikkator getrocknet. Man erhält tiefrote Nadeln vom Fp: 190°, die leicht verwittern und dabei in das Dimethylaniliniumsalz, Fp: 115° übergehen (farblose Kristalle).

b) Wenn man die vorher beschriebene Substanz auf der Nutsche mit einer größeren Menge eiskaltem Methanol auswäscht, entfärben sich die roten Kristalle und man erhält farblose Kristalle, Fp: 115°, also wiederum das Dimethylaniliniumsalz der 3,5-Dinitrobenzoesäure.

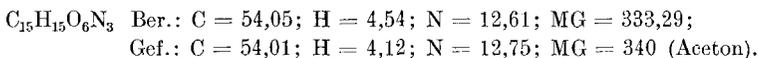
c) Verwendet man zum Nachwaschen der wie oben mehrmals beschriebenen roten Substanz warmes Methanol und nimmt sich beim Absaugen und Nachspülen Zeit, so erfolgt auf der Nutsche unter Erwärmung Veresterung. Sofern man nicht allzuviel Methanol verwendet hat, resultieren dunkelrote Tafeln, die nach kurzem Trocknen im Vakuumexsikkator einen Schmelzpunkt von 60° besitzen (Dimethylanilin-Addukt des 3,5-Dinitrobenzoesäuremethylesters).

d) Läßt man jedoch längere Zeit größere Mengen Methanol auf die abgesaugten Kristalle einwirken, so erhält man schließlich farblose Kristalle, Fp.: 109°.

Das Dimethylanilin-Addukt des 3,5-Dinitrobenzoesäuremethylesters, Fp: 60°, geht beim Stehen an der Luft unter Verwitterung von selbst in den 3,5-Dinitrobenzoesäuremethylester über.

Die Isolierung der einzelnen Addukte kann man nach den oben angegebenen Methoden vornehmen.

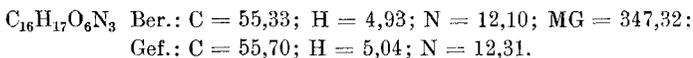
Dimethylaniliniumsalz der 3,5-Dinitrobenzoesäure (Molverh. 1:1)



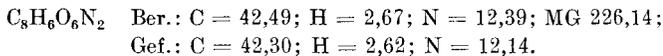
Dimethylanilin-Addukt der 3,5-Dinitrobenzoesäure (Molverh. 2:1).

Eine genaue Analyse dieser Substanz konnte nicht durchgeführt werden, da infolge leichter Verwitterung keine exakte Einwaage möglich ist bzw. sich ein stöchiometrisch definiertes Produkt nur schwierig erhalten läßt. Es konnte nur eine kleine Menge, die zur Durchführung des Schmelzpunktes ausreichte, einwandfrei präpariert werden. Ein Rückschluß auf die Zusammensetzung konnte lediglich dadurch erbracht werden, daß das Dimethylaniliniumsalz (genau definierte Menge) in eine Dimethylanilin-Atmosphäre eingebracht und Gewichtszunahme beobachtet wurde.

Dimethylanilin-Addukt des 3,5-Dinitrobenzoesäure-methylesters (Molverhältnis 1:1)



3,5-Dinitrobenzoesäuremethylester (hergestellt aus dem Dimethylanilin-Addukt des 3,5-Dinitrobenzoesäure-methylesters 1:1)



## 9. Reaktion der 4-Methyl-3,5-Dinitrobenzoesäure mit Dimethylanilin

(Molverhältnis 1:1)

5 g 4-Methyl-3,5-Dinitrobenzoesäure werden in etwa 20 cm<sup>3</sup> Dimethylanilin gelöst. Nach längerem Stehen im Vakuumexsikkator scheiden sich hellrote Kristalle ab. Nach dem Absaugen wird mit wenig eiskaltem Methanol ausgewaschen. Man erhält hellrote Kristalle, Fp: 24–30°, die an der Luft verwittern und dabei in das Dimethylaniliniumsalz, farblose Kristalle vom Fp: 120°, übergehen.

Wenn man die vorher beschriebene tiefrote Lösung einengt bzw. an der Luft stehen läßt, bilden sich direkt farblose Kristalle, Fp: 120°. Behandelt man diese längere Zeit mit Methanol, so erhält man im Gegensatz zur Reaktion von Methanol mit dem Dimethylanilin-3,5-dinitrobenzoesäure-Addukt sofort den 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure-methylester. Die Zwischenstufe, also das 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure-methylester-dimethylanilin-Addukt, ist hierbei nicht zu fassen. Setzt man andererseits 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäuremethylester mit Dimethylanilin um, erhält man stets nur ein dunkelrotes Öl, aus dem auch bei tieferen Temperaturen (–25°) kein kristallines Addukt gewonnen werden konnte. Möglicherweise liegt der Schmelzpunkt noch tiefer, was aus Analogiegründen anzunehmen ist. (Schmelzpunktdifferenz zwischen Addukt und Ester bei 3,5-Dinitrobenzoesäure übertragen auf das 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure-Addukt.) – Die Isolierung der anderen Addukte kann man nach den oben angegebenen Methoden vornehmen.

Dimethylaniliniumsalz der 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure (Molverhältnis 1:1).

$C_{16}H_{17}O_6N_3$  Ber.: C = 55,33; H = 4,93; N = 12,10; MG = 347,32;  
Gef.: C = 55,07; H = 4,92; N = 12,05.

Dimethylanilin-Addukt der 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure (2:1).

Eine genaue Analyse dieser Substanz konnte nicht durchgeführt werden, da infolge leichter Verwitterung keine exakte Einwaage möglich war. (Siehe auch unter 8. Dimethylanilin-Addukt Molverh. 2:1.)

Dimethylanilin-Addukt des 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure-methylesters.

Diese Substanz konnte nicht in definierter Form gefaßt werden.

4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäuremethylester.

(Hergestellt aus dem Dimethylanilin-Addukt der 4-Methyl-3,5-dinitrobenzoesäure 2:1 in Gegenwart von Methanol.)

$C_9H_8O_6N_2$  Ber.: C = 45,01; H = 3,35; N = 11,67; MG = 240,17;  
Gef.: C = 45,14; H = 3,30; N = 11,61.

## 10. Reaktion von 3,5-Dinitrobenzoesäure mit tertiären Aminen im Dampfzustand

Die in der Abb. 1 (Umwandlung tertiärer Amine) dargestellten Reaktionen wurden wie folgt durchgeführt:

Es wurden genau abgewogene Mengen 3,5-Dinitrobenzoesäure, meist 1 mmol = 212 mg, in Wägeschälchen in Exsikkatoren eingebracht, die an Stelle des Trockenmittels Schalen mit dem betreffenden Amin enthielten. Nach dem Verschließen wurde Vakuum angelegt und in gewissen Zeitabständen die Wägeschälchen zur Wägung gebracht. Die Exsikkatoren standen meist am Tageslicht unter Vermeidung direkter Sonneneinstrahlung.

Im Falle der Bestrahlung des Pyridin-Adduktes wurde eine 500-Watt-Glühlampe in einem Abstand von etwa 20 cm oberhalb des Exsikkators angeordnet.

Anschließend wurden meist im selben Exsikkator mit  $P_2O_5$  als Trockenmittel die Addukte eingebracht, um die Abgabe des Amins zu kontrollieren.

### 11. Optische Messung

Die Aufnahme der Spektren wurde mit einem Pulfrich-Photometer vorgenommen.

Für die Durchführung von Versuchen bin ich Herrn HELMUT BESCHKE zu Dank verpflichtet.

*Jena, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juni 1955.