

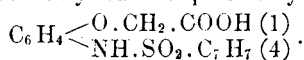
### 596. Frederic Reverdin: Nitrierung einiger Derivate des *p*-Amino-phenols (Fortsetzung).

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Die Fortführung unserer Untersuchungen<sup>1)</sup> über die Nitrierung von Derivaten des *p*-Aminophenols mit verschiedenen Substituenten hat uns zum Studium derjenigen Verbindungen geführt, die gleichzeitig und wechselweise gebunden die folgenden Radikale das eine Mal am Hydroxyl, das andere Mal an der Aminogruppe tragen:  $\text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ ,  $\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ <sup>2)</sup>.

Zunächst sollen einige Worte über die Darstellung der vier Ausgangsmaterialien gesagt werden, die wir zum Zweck der Nitrierung unter Beihilfe von Hrrn. Dr. de Luc hergestellt haben.

#### 1. *N-p*-Toluolsulfonylamino-phenoxy-*O*-essigsäure,

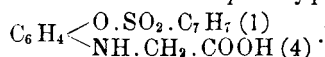


Wurde dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. *p*-Toluolsulfochlorid, 1 Mol. *p*-Aminophenoxyessigsäure und 2 Mol. Natriumacetat. Nach der Reinigung bildet die Verbindung prismatische, weiße Blättchen, die leicht in Alkohol und Essigsäure löslich sind, ebenso in Sodalösung und in verdünnter Natronlauge; Schmp. gegen  $187^{\circ 3)}$ .

Der zugehörige Äthylester bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von Toluolsulfochlorid und *p*-Aminophenoxyessigsäure in alkoholischer Lösung. Farblose Blättchen vom Schmp.  $90^{\circ}$ . Durch heiße Sodalösung wird er zur entsprechenden Säure verseift.

#### 2. *O-p*-Toluolsulfonyl-oxyphenylamino-*N*-essigsäure,

*O-p*-Toluolsulfosäureester des *p*-Oxyphenyl-glycins,



Zur Darstellung erhitzt man eine Lösung von 1 Mol. *p*-Oxyphenylglycin in 15 Teilen Wasser mit 1 Mol. *p*-Toluolsulfochlorid und

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

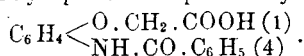
<sup>2)</sup> Nähere Angaben der Versuchsbedingungen und Analysenzahlen sind in den Archives des Sciences Physiques et Naturelles Genève, November 1909 nachzulesen.

<sup>3)</sup> Die Schmelzpunkte in dieser Abhandlung, die Derivate mit dem Radikal  $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  betreffen, sind schwer zu bestimmen; sie sind nämlich wenig glatt, denn die meisten dieser Verbindungen beginnen sich zu zersetzen, bevor sie ganz geschmolzen sind. Die angegebenen Schmelzpunkte sind also nur als annähernd richtig anzusehen, was bei Identifizierung zu beachten ist.

3 Mol. Natriumhydroxyd, wobei man darauf zu achten hat, daß die Lösung stets schwach alkalisch bleibt, und fällt nach dem Abkühlen durch Salzsäure. Das mittels des Natriumsalzes gereinigte Produkt krystallisiert aus sehr verdünntem Alkohol oder auch aus Wasser in hübschen, weißen Nadeln, die gegen 161° schmelzen. Es ist leicht löslich in Sodalösung, Natronlauge, Alkohol und Essigsäure, gut löslich in heißem Benzol, wenig in Ligroin.

Sein Äthylester wurde wie der zuerst beschriebene erhalten. Er bildet schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 205° und enthält ein Molekül Krystallwasser, das er erst bei einer Temperatur abzugeben scheint, bei der er sich schon zu zersetzen beginnt. Wenn man ihn in der Kälte einige Minuten lang mit Sodalösung digeriert, wird er am Hydroxyl verseift und liefert den Äthylester der *p*-Oxyphenyl-aminoessigsäure, der weiße Blättchen bildet, die sich am Licht rasch bräunen, bei 79° schmilzt und in Alkohol, wie in heißem Wasser löslich ist.

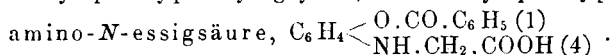
### 3. *N*-Benzoyl-*p*-amino-phenoxyessigsäure,



Zu einer kalten, wäßrigen Lösung von 1 Mol. *p*-Aminophenoxyessigsäure und 2 Mol. Natriumacetat fügt man 1 Mol. Benzoylchlorid hinzu und schüttelt einige Minuten kräftig. Das über das Natriumsalz gereinigte Produkt schmilzt nach der Krystallisation aus 50-prozentiger Essigsäure vollständig gegen 197° nach vorherigem Erweichen; leicht violette Blättchen.

Diese Säure ist in Sodalösung löslich, doch ist ihr Natriumsalz bedeutend weniger leicht löslich als das der folgenden Säure; umgekehrt ist hier das Kaliumsalz das löslichere. Die Säure selbst ist löslich in heißem Alkohol, auch in verdünntem, ferner in Essigsäure, wenig löslich, wenn nicht unlöslich in Benzol und Ligroin.

### 4. *O*-Benzoyl-*p*-oxyphenyl-glycin, *O*-Benzoyl-*p*-oxyphenyl-



Man löst auf dem Wasserbade 1 Mol. *p*-Oxyphenylglycin in einer 15-prozentigen Lösung von 4—5 Mol. Natriumbicarbonat auf, kühlt auf 15° ab, und gibt dann unter Schütteln und zeitweiliger Abkühlung Benzoylchlorid hinzu; die Reaktion ist nach 10 Minuten beendet. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man zur Entfernung einer kleinen Menge von Dibenzoyl- und Monobenzoylaminophenol ab und fällt mit Salzsäure in der Kälte. Das reine Produkt bildet weiße, prismatische

Krystalle oder perlmutterglänzende Blättchen, die zwischen 165—171° schmelzen.

Das Natriumsalz ist in kaltem Wasser leicht löslich.

Wenn man an Stelle von Bicarbonat Natronlauge oder Soda verwendet, und selbst wenn man in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat arbeitet, erhält man als Nebenprodukt, ja zuweilen auch als Hauptprodukt Dibenzoyl-aminophenol vom Schmp. 230° und *N*-Monobenzoyl-*p*-aminophenol vom Schmp. 214°.

Es wird also, wie man sieht, das Radikal  $\text{CH}_2\text{.COOH}$  des *p*-Oxyphenylglycins leicht durch den Benzoylrest verdrängt, eine Tatsache, die an eine schon von J. B. Tingle und L. F. Williams<sup>1)</sup> gemachte Beobachtung erinnert, daß nämlich, wenn man Acetyl-*o*-aminophenol der Behandlung mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann unterwirft, die Acetylgruppe, ebenso wie das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch den Benzoylrest ersetzt werden. Beim Acetyl-*p*-aminophenol bildet sich, wie wir wissen, unter den gleichen Bedingungen das *N*-Acetyl-*O*-benzoyl-*p*-aminophenol. In diesem letzten Falle und in dem oben beschriebenen ist es also die Natur der am Stickstoff haftenden Gruppe,  $\text{CO.CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{.COOH}$ , die den Unterschied in der Reaktionsweise dem Benzoylchlorid gegenüber hervorzu-rufen scheint.

Die vier besprochenen Verbindungen wurden einer vergleichenden Nitrierung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen unterworfen.

#### 1. Nitrierung der *N-p*-Toluolsulfonylamino-phenoxy-*O*-essigsäure.

Die Versuche, die mit Salpetersäure der D. 1.4 und 1.52 allein angestellt wurden, ergaben nur ölige oder harzige Produkte, aus denen kein einheitlicher Körper gewonnen werden konnte, da stets teilweise Zersetzung eintrat.

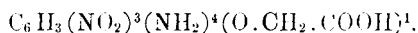
Auch beim Arbeiten in Eisessiglösung ergab sich bei Verwendung der stärkeren Säure das gleiche Resultat, dagegen konnte bei Benutzung der Säure vom spez. Gewicht 1.4 ein Nitroderivat erhalten werden; wenn man nämlich die zu nitrierende Substanz in 10 Teilen Eisessig löste, in diese Lösung die Salpetersäure einfließen ließ und dabei die Temperatur durch Erhitzen auf dem Wasserbade allmählich auf 50° steigerte, bevor man ausgoß, so erhielt man in guter Ausbeute eine Verbindung, die nach Krystallisation aus verdünntem Alkohol fast weiße Krystalle bildete und bei 158° schmolz.

Diese Substanz besitzt die Konstitution einer 3-Mononitro-4-*p*-toluolsulfonylamino-phenoxy-1-essigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO})_2^3(\text{O}.\text{CH}_2.\text{COOH})^1(\text{NH}.\text{SO}_2.\text{C}_7\text{H}_7)^4$ .

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **37**, 51 [1907].

Sie krystallisiert aus Benzol in hellgelben, flachen, prismatischen Nadeln und aus Eisessig in platten, citronengelben Nadeln.

Bei der Verseifung durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade liefert sie eine in glänzenden braunen Nadeln krystallisierende Säure vom Schmp. 185°, welche die 3-Mononitro-4-amino-phenoxy-1-essigsäure sein muß



Denn ihr Reduktionsprodukt zeigt die Reaktionen eines *o*-Diamins, und andererseits ist die einzig mögliche isomere Verbindung mit der Nitrogruppe in 2-Stellung schon von C. C. Howard<sup>1)</sup> dargestellt worden, die sich von der meinigen sowohl in ihren Eigenschaften, wie in denen ihres Reduktionsproduktes erheblich unterscheidet. Dieser Forscher benutzte zur Konstitutionsbestimmung seiner Substanz die Anhydroverbindung der *o*, *p*-Diaminophenoxyessigsäure.

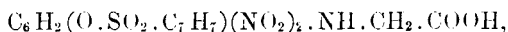
Das Bariumsalz der neuen Säure bildet prachtvolle, glänzende, orange-farbene Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind.

Beim Nitrieren bei niedriger Temperatur in einer Suspension in Essigsäureanhydrid unter Verwendung von Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 oder beim Arbeiten bei höherer Temperatur unter Benutzung von Salpetersäure der D. 1.4 erhält man eine kleine Menge derselben Mononitroverbindung.

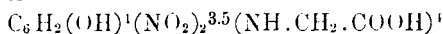
Endlich bilden sich beim Nitrieren in schwefelsaurer Lösung unter Benutzung eines Gemisches von Schwefel- und Salpetersäure, selbst bei niedrigerer Temperatur, unter partieller Zersetzung lösliche Verbindungen, die wir nicht näher untersucht haben.

## 2. Nitrierung der *o*-Toluolsulfonyl-*p*-oxyphenylamino-*N*-essigsäure.

Wenn man die genannte Säure in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 einträgt und dann auf dem Wasserbade auf etwa 60—70° erwärmt, so bildet sich ein Dinitroderivat:



welches in reinem Zustande verfilzte, fast weiße oder hell gelbe Nadeln bildet, die bei 222° unter Zersetzung schmelzen. Diese Verbindung ist leicht löslich in reinem oder verdünntem Alkohol, ebenso in Essigsäure; durch Schwefelsäure wird sie nur an der Hydroxylgruppe verseift, dabei bildet sich ein Dinitro-*p*-oxyphenyl-glycin, das vielleicht (?) nach seinen Eigenschaften und unserem Vermuten nach der Formel

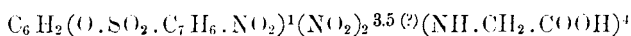


<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 2105 [1897].

entspricht. Diese neue Substanz bildet schöne schwarzbraune Nadeln mit metallischem Reflex oder zuweilen Blättchen von derselben Farbe; sie schmilzt unter Zersetzung gegen 176—177°, löst sich leicht in verdünnter Natronlauge mit einer schön rotviolettten Farbe; ihre alkoholische Lösung färbt sich bei Zugabe von alkoholischem Kali blau und scheidet bald ein Kaliumsalz aus.

Wenn man unter Benutzung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 nitriert, so findet beim Eintragen der Substanz jedesmal ein lebhaftes Aufbrausen statt, und die Temperatur steigt bis auf 20—30°. Unter diesen Umständen bildet sich eine Trinitroverbindung, die aus Alkohol in kleinen verfilzten Nadeln krystallisiert, die gegen 194° schmelzen.

Diese Verbindung liefert bei der Verseifung mit Schwefelsäure dasselbe Dinitro-*p*-oxyphenylglycin, von dem schon oben die Rede war. Daraus folgt, daß sie die dritte Nitrogruppe im Toluol-sulfonylrest enthalten und daher der Formel



entsprechen muß.

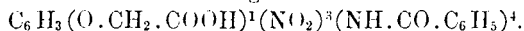
Wenn man in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure der D. 1.4 oder 1.52 nitriert und dabei die Temperatur bis auf 20° oder 30° steigen läßt, so bildet sich dasselbe Dinitroderivat vom Schmp. 222° und zwar als Hauptprodukt. Ebenso entsteht es unter Benutzung von Essigsäureanhydrid als Verdünnungsmittel; aber hierbei sind die Ausbeuten geringer, und das Reaktionsprodukt ist schwerer zu reinigen.

Endlich fand bei Nitrierungsversuchen in konzentrierter schwefelsaurer Lösung unter Anwendung von Salpetersäure beider Stärken auch bei niederer Temperatur eine teilweise Zersetzung statt unter Bildung löslicher Produkte; die Reaktion scheint unter diesen Bedingungen trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht normal zu verlaufen.

### 3. Nitrierung der *N*-Benzoyl-*p*-amino-phenoxy-*O*-essigsäure.

Salpetersäure von der Dichte 1.4 liefert mit dieser Säure bei einer Temperatur von 30—40° ein Mononitroderivat, das aus Essigsäure in kleinen, feinen, citronengelben Nadeln krystallisiert, die bei 176—177° schmelzen. Es ist leicht löslich in der Hitze in reinem oder verdünntem Alkohol und auch in Essigsäure.

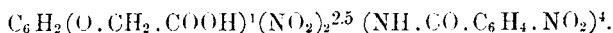
Bei der Verseifung mit Schwefelsäure liefert diese Verbindung die 3-Nitro-4-amino-phenoxyessigsäure, von der schon die Rede war; demnach kommt ihr die folgende Formel zu:



Beim Nitrieren der Benzoylamino-phenoxyessigsäure in einer Emulsion mit Eisessig unter Verwendung von Salpetersäure der D. 1.4 bei

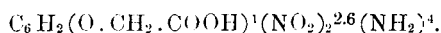
etwa 40–50° oder mit einer Säure vom spez. Gew. 1.52 bei 20–30° oder endlich mit der schwächeren Säure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei einer Temperatur von 10–20° bildet sich wieder dieselbe Mononitroverbindung.

Wenn man aber bei etwa 10° in schwefelsaurer Lösung unter Verwendung eines Gemisches aus Schwefel- und Salpetersäure (von beiden Konzentrationen) nitriert, so erhält man als Hauptprodukt, das aber in reinem Zustande auch nur in kleiner Menge gewonnen werden konnte, ein Trinitroderivat, das in feinen citronengelben Nadeln vom Schmp. 206° krystallisiert und bei der Verseifung mit Schwefelsäure die Dinitro-2.5-amino-4-phenoxy-1-essigsäure vom Schmp. 170° liefert, die ich in Gemeinschaft mit Bucky<sup>1)</sup> schon früher beschrieben habe. Die Trinitroverbindung ist also eine *N*-Nitrobenzoyl-2.5-dinitro-4-amino-phenoxyessigsäure von der Formel



Wenn man mitte's einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Salpetersäure der D. 1.52 nitriert und die Temperatur zwischen 0–10° hält, so bildet sich ein Produkt, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte, das aber bei der Verseifung durch Schwefelsäure eine Dinitro-amino-phenoxyessigsäure lieferte, die in gelbbraunen Schuppen krystallisierte und bei 176° schmilzt.

Diese Substanz muß das einzige noch fehlende Isomere der Säuren von der angegebenen Zusammensetzung sein und daher die folgende Formel besitzen:



Und von dem unverseiften Produkt darf man wohl annehmen, daß es eine Trinitroverbindung darstellt, welche die dritte Nitrogruppe an das Benzoylradikal gebunden enthält.

Ein Trinitroderivat von der gleichen Zusammensetzung bildet sich auch, wenn man mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur nitriert. Das Reaktionsprodukt, das unscharf gegen 197° schmilzt, ist ohne Zweifel die oben beschriebene Verbindung vom Schmp. 206° in unreinem Zustande. Wir haben durch Verseifung des noch nicht völlig reinen Produktes durch Schwefelsäure festgestellt, daß sich bei diesem Nitrierungsverfahren in sehr kleiner Menge eine isomere Verbindung bildet, welche die beiden Nitrogruppen in der Stellung 2.3 enthält.

Es bildet sich also in allen Fällen der Nitrierung mit der stärkeren Salpetersäure bei Gegenwart oder Abwesenheit von Essigsäureanhydrid

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2679 [1906].

ein Gemisch von mehr oder weniger nitrierten, isomeren Verbindungen, die nur schwierig zu trennen sind, und deren Schmelzpunkte in der Nähe von 200° oder etwas darüber liegen.

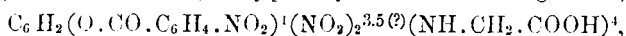
#### 4. Nitrierung der *O*-Benzoyl-*p*-oxyphenylamino-*N*-essigsäure.

Wenn man diese Säure in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 unter Kühlung mit kaltem Wasser einträgt, so löst sie sich, zuweilen unter leichtem Aufbrausen, auf, und die Temperatur steigt auf etwa 20°. Es bildet sich dabei eine Verbindung, die aus verdünntem Alkohol in schönen citronengelben Nadeln krystallisiert, die gegen 189° schmelzen und bei der Verseifung mit Schwefelsäure das Dinitro-*p*-oxyphenylglycin (Schmp. 176—177°) liefern, von dem oben die Rede war.

Mit Salpetersäure der D. 1.52 verläuft die Reaktion nicht gleich günstig; das hierbei entstehende Produkt verharzt leicht, und man erzielt nur eine kleine Menge der eben erwähnten Verbindung. Das gleiche Resultat erhält man beim Arbeiten in Eisessiglösung oder bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid; in dem letzten Falle entstehen lösliche Verbindungen und nur eine kleine Menge der erwähnten Säure.

Wenn man in schwefelsaurer Lösung mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure (vorzüglich der vom spez. Gew. 1.4) arbeitet und durch Kühlung mit einem Eis-Kochsalz-Gemisch dafür Sorge trägt, daß die Temperatur + 10° nicht übersteigt, so erhält man in guter Ausbeute eine Verbindung, die nach der ersten Krystallisation aus Eisessig gegen 178° schmilzt, nach der zweiten aus Alkohol gegen 189°, während man aus den Mutterlaugen eine Verbindung vom Schmp. 197° isolieren kann. Bei einem anderen Nitrierungsversuch, der scheinbar unter den gleichen Bedingungen vorgenommen war, erhielten wir Produkte, die bei 173° und 187° schmolzen.

Die Untersuchung dieser Produkte zeigte uns, daß sie zwar nicht vollkommen rein waren, daß sie aber bei der Verseifung Dinitro-*p*-oxyphenylglycin (Schmp. 176—177°) und Nitro-benzoesäure ergaben. Daraus kann man schließen, daß die *O*-Benzoyl-oxyphenylamino-*N*-essigsäure vermutlich ein Gemisch von zweifach oder dreifach nitrierten Säuren geliefert hat, in dem als Hauptprodukt eine *O*-Nitrobenzoyl-dinitro-3.5(?)-oxyphenylamino-*N*-essigsäure,



vorhanden ist.

Der Reaktionsverlauf bei dieser Säure würde also in Analogie stehen mit dem bei der Nitrierung der *O*-Toluolsulfonyl-*p*-oxyphenylamino-*N*-essigsäure.

Auf Grund der Analysenresultate kamen wir zu der oben ausgesprochenen Vermutung, daß sich bei der beschriebenen Reaktion auch eine Dinitroverbindung bildet. Denn wir haben bei den verschiedenen Produkten mit den Schmp. 189°, 197°, 173° stets ein wenig zu niedrige Stickstoffzahlen erhalten, nämlich 13.44, 13.20, 13.64% statt der für das Trinitroderivat verlangten 13.79%.

Wir haben im Verlaufe unseres Studiums der Nitrierung 21 verschiedene Substitutionsprodukte des *p*-Amino-phenols untersucht; wir haben auch schon bei jeder Reihe Gelegenheit gehabt, die Resultate zu vergleichen und Schlüsse daraus zu ziehen, die wir der jedesmaligen Abhandlung angliederten<sup>1)</sup>.

Wenn wir jetzt noch einmal diese Resultate in ihrer Gesamtheit überblicken, so müssen wir mit Bedauern feststellen, daß selbst in diesem Spezialfall, den wir untersucht haben, obwohl es sich nur um Derivate einer einzigen Verbindung, des *p*-Aminophenols, handelt, es sehr schwierig ist, allgemein nützliche Schlüsse zu ziehen. Jede einzelne Substanz scheint sich nämlich bei der Nitrierung in einer ihr eignen Weise zu verhalten, ohne daß man, von einigen Ausnahmen abgesehen, eine auch nur ein wenig allgemeine Folgerung daraus ziehen kann, was für einen Einfluß das angewandte Nitrierungsverfahren oder die Natur der am Hydroxyl resp. der Aminogruppe haftenden Substituenten auf den Reaktionsverlauf hat.

Aber wenn es auch an Schlüssen von allgemeiner Anwendbarkeit fehlt, so haben wir doch eine Reihe von Beobachtungen gemacht, die ein gewisses Interesse beim Studium der so kompliziert verlaufenden Reaktion der Nitrierung verdienen, und wir haben auch dabei eine große Zahl neuer Verbindungen dargestellt, von denen manche zur Vervollständigung der Reihe derjenigen Substanzen dienen können, die bei der Konstitutionsbestimmung nützlich sind, und bei denen es stets von Vorteil ist, ihre Eigenschaften genau zu kennen.

Im Folgenden fassen wir unsere hauptsächlichsten Resultate kurz zusammen:

Die Nitrierung der *p*-Aminophenol-Derivate mit Salpetersäure allein oder bei Gegenwart von Essigsäure und zuweilen auch von Essigsäureanhydrid läßt Mono- und Dinitroderivate entstehen, welche die Nitrogruppe in der Stellung 3 resp. 3.5 enthalten (Hydroxyl in 1), abgesehen von einigen Fällen, wo es sich um Verbindungen handelt, welche die Gruppe CH<sub>3</sub> oder CH<sub>2</sub>.COOH an Stickstoff oder Sauerstoff gebunden enthalten. In drei Fällen, bei denen die Konstitution der erhaltenen Produkte mit Sicherheit bestimmt werden konnte, war die erste Nitrogruppe in die 3-Stellung getreten, die zweite aber in die

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 4452 [1904]; **38**, 1593 [1905]; **39**, 125, 2679, 3793 [1906]; **40**, 2848 [1907]; **42**, 1253 [1909].



Stellung 2, einige mal gleichzeitig auch in Stellung 5; doch ist das 2,3-Derivat als Hauptprodukt vorhanden gewesen. Bei der Nitrierung in schwefelsaurer Lösung mit einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure zersetzen sich alle untersuchten Verbindungen, die den Toluolsulfonylrest an Stickstoff gebunden enthalten, teilweise oder vollständig, ebenso diejenigen, welche zugleich mit diesen Radikal am Sauerstoff,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{.COOH}$  am Stickstoff besitzen.

Die Acetyl- und Benzoylderivate geben, bei Gleichheit oder Verschiedenheit der Acyle innerhalb des Moleküls, Dinitroderivate mit den Nitrogruppen in 2,6: es tritt vor oder während der Nitrierung eine Verseifung an der Hydroxylgruppe ein, sie verhalten sich also wie ein Aminophenol, das nur am Stickstoff substituiert ist; wenn ein Teil der Substanz dieser Verseifung entgeht, so erhält man ein 3-Mononitroderivat.

Andererseits geben einige Verbindungen, welche die Radikale  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{.CO}$ ,  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{.COOH}$  enthalten, im allgemeinen Gemische von Dinitroverbindungen verschiedener Konstitution mit den Nitrogruppen in 3,5, 2,5 oder 2,6, Acetyl-*p*-anisidin außerdem ein 2-Mononitroderivat, das eine Ausnahmestellung unter den erhaltenen Mononitroverbindungen einnimmt.

Die Natur der Substituenten scheint einen Einfluß auf die Zahl der in den Benzolkern eintretenden Nitrogruppen auszuüben, denn in der Mehrzahl der Fälle haben wir Mono- oder Dinitroderivate erhalten und nur in einem einzigen, beim Benzoylanisidin, ein Trinitroderivat. Bestimmte Verbindungen, speziell die mit dem Benzoyl- und den Toluolsulfonylrest, bilden, eine bemerkenswerte Ausnahme, nämlich die *O*-Benzoyl- und *O*-Toluolsulfonyl-*p*-acetylaminophenole, das *O*-Toluolsulfonyl-*p*-benzoylaminophenol und die *N*-Toluolsulfonylaminophenoxy-*O*-essigsäure, die bei der direkten Nitrierung unter den untersuchten Bedingungen nur eine Nitrogruppe in den Kern eintreten lassen. Wenn aber in diesen letzten Fällen eine zweite oder dritte Nitrogruppe in das Molekül eintritt, so geht sie nicht in den Benzolkern des Aminophenols, sondern in den des Substituenten; was speziell die Nitrierung des Benzoylsubstituenten angeht, so wird er meist in *Meta*-Stellung und nur ausnahmsweise in *Para*-nitriert.

Was die gelegentlich dieser Untersuchungen erhaltenen neuen Verbindungen angeht, so wollen wir hier an die folgenden erinnern, die wir eingehend studiert haben: ein neues Dinitro-amino-phenol<sup>1)</sup>, Vervollständigung der Reihe der Mono- und Dinitroderivate der

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 4452 [1904]; **38**, 1593 [1905].

*p*-Amino-phenoxyessigsäure<sup>1)</sup>, sowie der Mono- und Dinitro-derivate des *p*-Anisidins<sup>2)</sup>, und endlich haben wir auch eines der beiden möglichen Trinitro-*p*-anisidine gekennzeichnet.

Seit unserer letzten Mitteilung über diesen Gegenstand<sup>2)</sup> ist es uns gelungen, diese Verbindung, die höchst wahrscheinlich das 2.3.5-Trinitro-*p*-anisidin ist, in einer Ausbeute darzustellen, die uns ihr eingehendes Studium ermöglicht, das wir in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. de Luc ausführen wollen. Wir haben nämlich gefunden, daß, wenn man das 2.3-Dinitrobenzoylanisidin<sup>2)</sup> einer neuen Nitrierung unterwirft, man ein im Kern dreifach nitriertes Produkt erhält, das bei der Verseifung mit Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen das von uns als Trinitro-*p*-anisidin vermutete Produkt gibt; eine neuere Analyse hat diese Voraussetzung bewiesen.

Wir hoffen, daß die Beobachtungen, die wir während unserer Untersuchungen gemacht haben, trotz der geringen Wichtigkeit, die sie — an und für sich betrachtet — zu haben scheinen, dennoch einen nützlichen Platz bei dem Studium der so kompliziert verlaufenden Reaktion der Nitrierung aromatischer Verbindungen finden werden.

Laboratorium für organische Chemie, Universität Genf.

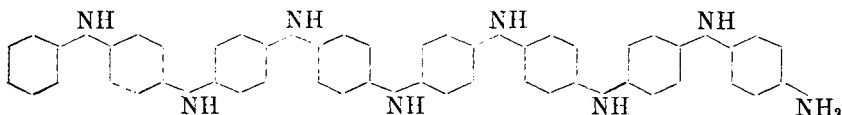
### 597. Richard Willstätter und Stefan Dorogi: Über Anilinschwarz. III.

(XX. Mitteilung über Chinoide.)

[Aus dem Chem. Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1909.)

Wie in unserer letzten Mitteilung<sup>3)</sup> gezeigt worden ist, leitet sich Anilinschwarz ab von der Leukobase:



Unsere Annahme wird durch zwei Beobachtungen bewiesen: Anilinschwarz liefert fast quantitativ Benzochinon, also sind die Anilinkerne nur in ihren Parastellungen verknüpft. Die Zahl dieser Anilinreste ist acht, denn bei der Hydrolyse mit verdünnter Säure wird ein Achtel des Stickstoffs als Ammoniak abgespalten.

Das wasserstoffreichste Anilinschwarz, das dargestellt werden kann, entsteht durch Verbrauch von  $1\frac{1}{4}$  Atom Sauerstoff für 1 Mol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2679 [1906].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **42**, 1523 [1909].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 2147 [1909].