lirung, Oxydation und Entacetylirung die drei Amidobenzoësäuren, welche sämtlich, durch Abspaltung von CO_2 in Aniline übergeführt werden, die unter sich und mit dem als Ausgangsmaterial angewandten, identisch sind. In diesen Anilinen steht die Amidogruppe in a, b, c und d, also sind diese vier Stellungen unter einander gleichwerthig. Es bleibt nun zu beweisen, dass einem Wasserstoffatom, z. B. a, gegenüber je zwei symmetrische Stellungen vorhanden sind.

Gehen wir von dem Orthotoluidin, in dem wir CH_3 in a, NH_2 in b annehmen, aus. Durch Nitriren seiner Acetverbindung und Verseifung bilden sich, wie ich constatirt habe, alle vier Nitroorthotoluidine gleichzeitig. Da a und b besetzt sind, so müssen in denselben die Nitrogruppen die Stellungen c, d, e und f einnehmen. Durch Elimination der Amidogruppe entstehen nun vier Nitrotoluole, ac, ad, ae, af. Die beiden Ersteren sind das schon oben erhaltene *m*- und *p*-Nitrotoluol. Die Verbindung ae ist *m*-Nitrotoluol, identisch mit ac; af ist *o*-Nitrotoluol, identisch mit ab.

Dieses entsteht aus dem Nitrotoluidin, Schmp. 92° ; ad aus dem Nitrotoluidin, Schmp. 107° , ac aus dem Nitrotoluidin, Schmp. 97° , und ae aus demjenigen, welches bei 128° schmilzt. Da $ac = ae$ und $ab = af$, so sind die Stellungen $c = e$ und $b = f$, also alle sechs, identisch.

Die drei Toluidine lassen sich durch bekannte Reactionen in die drei Xylole verwandeln. Das *o*-Xylol, welches zwei Nitroderivate liefert, ist 1.2- und dementsprechend auch das *o*-Toluidin, die Phtalsäure u. s. w.; das *m*-Xylol giebt drei Nitroderivate, ist also 1.3; das Paraxylol, welchem nur ein Nitroderivat entspricht, ist 1.4 und dem *m*- bzw. *p*-Toluidin, aus welchem sie erhalten werden können, resp. der Isophtal- und Terephtal-Säure kommen natürlich die gleichen Stellungen zu. (Vergl. hierzu diese Berichte 18, 2687 [1885]).

Mülhausen i/E., Chemie-Schule.

157. E. Noeltling und J. Demant: Ueber den Nitro-*p*-dimethylamino-benzaldehyd und einige seiner Abkömmlinge.

(Eingegangen am 2. März 1904.).

Der Nitro-*p*-dimethylamino-benzaldehyd wurde von dem Einem, von uns in Gemeinschaft mit Herzberg vor etwa 14 Jahren dargestellt und zur Bereitung einiger Farbstoffe benutzt, über welche nichts veröffentlicht worden ist. Später ist er von der Actiengesellschaft für Anilinfabrication patentirt worden¹⁾. Man erhält ihn mit vorzüglicher Ausbeute nach den in der Patentschrift gemachten Angaben.

Dass ihm wirklich die ihm dort zugeschriebene Constitution zukommt, geht aus der Thatsache hervor, dass es unter keinen Um-

¹⁾ D. R.-P. 92010, Friedländer IV, 141.

ständen gelingt, ihn in Indigo zu verwandeln. Da wir behufs Herstellung verschiedener Farbstoffe neuerdings grössere Mengen dieses Körpers hergestellt hatten, haben wir einige Abkömmlinge desselben untersucht, die im Folgenden beschrieben werden mögen.

Oxydation des 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyds.

Der Aldehyd wurde bei 25° in Wasser fein suspendirt, Soda zugefügt und unter Umrühren langsam verdünnte Kaliumpermanganatlösung zutropfen gelassen. Die Kaliumpermanganatmenge war berechnet zur Oxydation der Aldehydgruppe zum Carboxyl. Die Reduction des Oxydationsmittels erfolgt momentan.

Nach Beendigung der Operation wird abfiltrirt und die tief orangegefärbte Lösung mit verdünnter Säure versetzt, wodurch die Carbonsäure in hellgelben Flocken gefällt wird. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in prächtig gelben Nadelchen vom Schmp. 288°. Die Säure ist in Alkohol, Aether und Benzol ziemlich schwer löslich. Die Ausbeute ist eine sehr mittelmässige; ein grosser Theil unveränderten Aldehyds wird wieder zurückgewonnen. Zum gleichen Resultate gelangt man, wenn bei 50–60° operirt wird.

Die Analyse ergab 14.48 pCt. Stickstoff, während sich für $C_9H_{10}O_4N_2$ 13.33 berechnet.

Diese Differenz von + 1.15 pCt. wies darauf hin, dass wir es mit einem stickstoffreicheren Körper zu thun hatten, und es lag nun die Vermuthung nahe, dass die Oxydation sich nicht allein auf die Aldehydgruppe beschränkt, sondern auch eine Methylgruppe eliminirt hätte. Diese Annahme schien auch ihre Berechtigung in der schlechten Ausbeute, bezw. der Regenerirung einer erheblichen Menge des Ausgangsmaterials zu finden.

Hiermit stimmten auch die Analysendaten gut überein.

$C_8H_8O_4N_2$. Ber. N 14.29. Gef. N 14.48.

Unsere Annahme hat sich vollständig bestätigt; denn der Körper hat den Charakter einer monomethylirten Amidobenzoëssäure, und es kommt ihm zweifellos folgende Constitution zu:

3-Nitro-4-Acetyl-monomethylamino-Benzoëssäure.

5 g 3-Nitro-4-monomethylaminobenzoëssäure wurden in überschüssigem Acetanhydrid gelöst und ein Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugefügt. Die Lösung wird während einiger Zeit erhitzt und nach dem Erkalten das überschüssige Acetanhydrid mit Alkohol zerstört. Man giesst in Wasser, wodurch das Acetylproduct in gelben Flocken abgeschieden und durch Krystallisation aus Alkohol in gelben

Nadeln vom Schmp. 190° erhalten wird. In den organischen Lösungsmitteln ist der Körper leicht löslich, ebenfalls in Soda und Aetzalkalien. Säuren fällen ihn aus den alkalischen Lösungen unverändert wieder aus.

$C_{10}H_{10}O_5N_2$. Ber. N 11.77. Gef. N 12.00.

3-Nitro-4-monomethylamino-benzoessäureäthylester.

Erhitzt man während 3—4 Stunden eine Lösung der Carbonsäure in absolutem Alkohol in Gegenwart von etwas concentrirter Schwefelsäure und giesst nachher in Wasser, so scheidet sich der Ester in gelben Flocken ab, die mit verdünnter Sodalösung behandelt und aus Alkohol krystallisirt werden. Gelbe Nadeln, Schmp. $101-102^{\circ}$.

Der Ester ist bedeutend leichter in den organischen Lösungsmitteln löslich als die freie Carbonsäure.

$C_{10}H_{12}N_2O_4$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.63.

3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldoxim.

Erwärmt man während einiger Zeit eine alkoholische Lösung von 3-Nitro-4-dimethylamidobenzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas überschüssigem Alkali, so tritt intensive Rothbraunfärbung ein, und die Oximbildung geht leicht und quantitativ von statten. Beim Erkalten krystallisirt das Oxim in orangegefärbten, grossen Prismen aus. Nach 2—3-maligem Umkrystallisiren zeigt das Product den constanten Schmp. 132° .

Vollzieht man die Reaction ohne Alkali, vielmehr in schwach saurer Lösung, so scheint sich ein stereoisomeres Product zu bilden, das etwa 8° tiefer schmilzt und bedeutend leichter in Alkohol löslich ist.

Das Oxim ist in den organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Es färbt Seide und tannirte Baumwolle intensiv orange an, während der Aldehyd diese Eigenschaft nur in schwächerem Maasse zeigt.

$C_9H_{11}O_3N_3$. Ber. N 20.09. Gef. N 19.89.

3-Nitro-4-dimethylamino-benzonitril.

Kocht man das Oxim während einer halben Stunde mit 10 Theilen Essigsäureanhydrid und 0.5 Theilen geschmolzenem, essigsaurem Natrium, so erfolgt glatt und quantitativ die Bildung des Nitrils. Man versetzt die erkaltete Lösung mit Alkohol und zerstört das Acetanhydrid auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen krystallisirt das Nitril in grossen, quadratischen, gelben Blättchen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmp. $114-115^{\circ}$ zeigen. Das Nitril ist ziemlich leicht in Alkohol und Benzol löslich.

$C_9H_9O_2N_3$. Ber. N 21.99. Gef. N 22.09.

3-Nitro-4-dimethylamino-benzoësäure.

Das Nitril wurde in Alkohol gelöst, etwas Natronlauge zugegeben und während 2—3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man in Wasser, filtrirt von etwa noch unverseiftem Producte ab und fällt mit verdünnter Salzsäure die freie Carbonsäure aus. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol erhält man dieselbe rein in hellgelben Nadeln vom Schmp. 214—215°. Sie ist bedeutend leichter in Alkohol löslich als das monomethylirte Product und besitzt einen viel tieferen Schmelzpunkt als jenes. Sie ist identisch mit der Carbonsäure, die durch Nitriren der Dimethyl-*p*-amino-benzoësäure zu erhalten ist.

3-Nitro-4-dimethylamino-benzoësäureäthylester.

Entsteht leicht und quantitativ beim Erhitzen der freien Säure in absolut-alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas concentrirter Schwefelsäure. Beim Verdünnen mit Wasser fällt der Ester in gelben Flocken aus. Dieselben werden, zur Entfernung unveränderter Säure, mit verdünnter Sodalösung behandelt und aus Alkohol umkrystallisirt. Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 80—81°.

Nitrirung der Dimethyl-*p*-amino-benzoësäure.

Es liess sich erwarten, dass durch Nitriren der 4-Dimethylaminobenzoësäure das 3-Nitroderivat entstehen würde, da bei der Nitrirung die Carboxylgruppe nach meta orientirt. Gewöhnliche concentrirte Salpetersäure (63 pCt.) bei Gegenwart von Schwefelsäure ist zur Nitrirung nicht energisch genug. Dieselbe wurde deshalb mit rauchender Salpetersäure ausgeführt.

16.5 g Dimethyl-*p*-aminobenzoësäure wurden in 165 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei 0° langsam 8 g rauchende Salpetersäure, in 8 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, zutropfen gelassen. Nach Beendigung der Nitration lässt man noch einige Zeit stehen und giesst alsdann auf Eis. Das Nitroproduct scheidet sich dabei in hellgelben Flocken aus, welche aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 214—215° erhalten werden, die in den organischen Lösungsmitteln löslich, sowie in Soda und Aetzalkalien leicht löslich sind.

$C_9H_{10}O_4N_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.43 pCt.

Zur weiteren Identificirung dieses Productes wurde auch der Aethylester hergestellt. Gelbe Nadeln, Schmp. 80—81°. Die Eigenschaften sind die gleichen wie bei dem durch Aufbau erhaltenen Producte.

$C_{11}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 11.66. Gef. N 11.75.

Oxydation der 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoësäure.

Durch Oxydation des 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyds mit Kaliumpermanganat entsteht, wie soeben angeführt wurde, die 3-Nitro-4-monomethylaminobenzoësäure. Bedenkt man, dass das Permanganat seine oxydirende Wirkung zuerst auf die Aldehydgruppe ausübt, also 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoësäure entsteht, und durch weitere Sauerstoffzufuhr aus Letzterer eine Methylgruppe weg oxydirt wird, so wird es wahrscheinlich, dass durch Oxydation der soeben beschriebenen 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoësäure das monomethylirte Derivat erhalten werden kann.

Diese Vermuthung hat sich auch thatsächlich bestätigt. Die Oxydation wurde bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Man löst die Säure in Soda und lässt langsam die für 2 Atome Sauerstoff berechnete Menge Kaliumpermanganatlösung unter tüchtigem Umschütteln zufließen.

Nach dem Filtriren wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so Nadeln vom Schmp. 288°. Es ist somit die entstandene Substanz identisch mit der durch Oxydation des Aldehyds erhaltenen 3-Nitro-4-methylaminobenzoësäure. Zur weiteren Identificirung wurde die Säure in den Ester übergeführt, welcher ebenfalls denselben Schmp. 101—102° zeigt.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

158. G. Wagner, St. Moycho und Fr. Zienkowski: Zur Kenntniss des Camphens.

[Vorläufige Mittheilung von Moycho und Zienkowski.]

(Eingegangen am 3. März 1904.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind von uns auf Veranlassung von Prof. G. Wagner im chemischen Institut des Warschauer Polytechnicums ausgeführt worden. Der unerwartet frühe Tod unseres hochverehrten Lehrers veranlasst uns, den unter seiner Leitung ausgeführten Theil der Untersuchung in Form einer kurzen Mittheilung der Oeffentlichkeit zu übergeben. Ausführlich gedenken wir die Versuche, mit deren Fortführung wir beschäftigt sind, später zu publiciren.

I. Oxydation des Camphens.

Im Anschluss an frühere Versuche von Wagner unternahmen wir es, das Camphen in grösserer Menge einer Oxydation mit Permanganat