

**V. Ueber die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin
auf nitrirte Oxybenzoësäureäther;**

von

Paul Thieme.

In Bd. 195, S. 37 der Annalen der Chemie bespricht Hübner die Einwirkung von Ammoniak auf (v-)m-Nitrosalicylsäurediäthyläther, $C_6H_3 \cdot COOC_2H_5 \cdot OC_2H_5 \cdot NO_2$, und beschreibt das dabei entstehende Produkt, einen gelben, bei 109° schmelzenden Körper, als das Amid $C_6H_3CONH_2 \cdot NH_2 \cdot NO_2$, ohne jedoch die Zusammensetzung durch eine Analyse zu stützen.

Bei Wiederholung dieser Versuche, welche vor einiger Zeit von Zacharias im Laboratorium von A. Weddige angestellt wurden¹⁾, zeigte sich, dass der gebildete Körper nicht das angebliche Nitroamidobenzamid, sondern der Nitroamidobenzoësäureäthylester war, dass also bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Nitrosalicylsäurediäthyläther nur das Aethoxyl des Kernes und nicht auch dasjenige des Carboxyls ausgetreten war. Diese Beobachtung wurde die Veranlassung zu vorliegender Untersuchung, durch welche festgestellt werden sollte, ob das Verhalten des Alkyls im Carboxyl von anderen Nitrooxybenzoësäuren durch die Stellung des Nitryls bedingt werde.

Zur Untersuchung gelangten die m-Nitro- und m-Dinitro-p-oxybenzoësäure, die o-Nitro- und p-Nitro-m-oxybenzoësäure und die (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäure.

Da sich bei Anwendung von wässrigem und alkoholischem Ammoniak Verschiedenheiten zeigten, wurden parallele Versuche mit beiden Lösungen vorgenommen. Um zu sehen, ob ein substituirtes Ammoniak analoge Umsetzungen wie das Ammoniak bewirkt, wurde als solches das Methylamin mit in den Kreis der Untersuchung gezogen.

¹⁾ Vergl. die vorangehende Abhandlung.

Versuche ähnlicher Richtung wurden bereits früher von Salkowsky¹⁾ angestellt. Sein Material waren mehrfach nitrirte und methoxyl- oder äthoxylsubstituirte Abkömmlinge des Benzols und der Benzoësäure. — Salkowsky gelangte in Bezug auf die Derivate der Benzoësäure zu folgendem Schluss: „Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bleiben bei denjenigen Körpern, welche auch in der Carboxylgruppe Alkoholreste enthalten, diese letzteren unangegriffen, während das wässrige Ammoniak wenigstens einem Theil der Verbindung das in der Seitenkette befindliche Oxalkyl entzieht, welches dann jedoch nie durch Amid, sondern stets durch Ammonium ersetzt wird.“

Die Resultate meiner Untersuchungen stimmen mit obiger Angabe nicht in allen Fällen überein und zeigen, dass das Verhalten des Alkyls im Kern und im Carboxyl von der Stellung des Nitryls abhängig ist.

Ausserdem wurden bei der Ausführung vorliegender Versuche eine Reihe bisher unbekannter Abkömmlinge der Benzoësäure gewonnen und bequeme Darstellungsmethoden zur Bildung derselben aufgefunden.

Die als Ausgangsmaterial dienenden Oxybenzoësäuren wurden mir in liebenswürdigster Weise von Hrn. Dr. Kolbe, Radebeul, zur Verfügung gestellt.

Um Wiederholungen zu vermeiden, sei hier erwähnt, dass das alkoholische Ammoniak als 12,5 procent., das wässrige als 25 procent., das Methylamin als alkoholische, 33 procent. Lösung Anwendung fand.

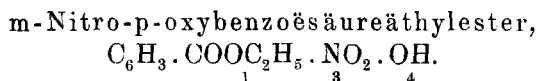
I. Abkömmlinge der Paraoxybenzoësäure.

Die zur Verarbeitung benutzte Paraoxybenzoësäure war ein weisses, krystallinisches Pulver, welches bei 208° schmolz.

Durch Erhitzen von 1 Theil der Säure mit 1½ Theilen conc. Schwefelsäure und 3 Theilen absoluten Alkohols im Wasserbad am Rückflusskühler wurde der Aethylester in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Er bildet geruchlose, bei 115° schmelzende, derbe, rhombische Krystalle.

¹⁾ Ber. 4, 2.

Graebe, sowie Barth stellten den Ester mittelst Salzsäuregas dar; ersterer beschreibt denselben als einen bei 112,5° schmelzenden Körper mit schwach ätherischem Geruch, letzterer giebt den Schmelzpunkt 113° an.



Barth stellte bereits einen Nitroparaoxybenzoësäureäthylester dar, ohne jedoch Angaben über die Stellung des Nitryls, den Schmelzpunkt und die Eigenschaften zu veröffentlichen.

Nach der Vorschrift von Barth¹⁾ wurden 100 Grm. Paraoxybenzoësäureäthylester mit 100 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40 und 600 Grm. Wasser so lange gelinde erwärmt, bis eine gleichmässig flüssige, braune Masse entstanden war. Beim Erkalten erstarrte dieselbe zu einem bräunlich-rothen Krystallkuchen.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden schön hellrothe, prismatische Krystalle erhalten, welche der gewünschte Nitrooxybenzoësäureester waren.

Letzterer schmilzt constant bei 69°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser.

Stickstoffbestimmung:

1. 0,2371 Grm. Substanz gaben bei 15° und 757 Mm. Barometerstand 14,06 Ccm. Stickstoff = 6,88 %.

2. 0,1960 Grm. Substanz gaben bei 14° und 754 Mm. Barometerstand 11,5 Ccm. Stickstoff = 6,84 %.

Berechnet für		Gefunden:	
	$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_5\text{N}$:	1.	2.
N	6,63	6,88	6,84 %.

Durch Verseifen des Esters mit Kalihydrat, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde eine Nitrooxybenzoësäure erhalten, welche mit der von Griess²⁾ dargestellten Säure $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ identisch war. Sie bildete fast weisse, feine Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 185° lag.

¹⁾ Z. Ch. 1866, 647.

²⁾ Ber. 20, 408 und 5, 856.

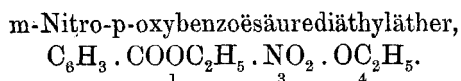
Wiederholt vorgenommene Versuche, durch Einwirkung von Ammoniak auf obigen Ester ein Nitrooxybenzamid zu gewinnen, blieben ohne Erfolg. 8 bis 16 stündiges Erhitzen des Esters mit alkoholischem Ammoniak im Rohre auf 180° lieferten Ammonsalze des Esters, aus deren wässriger Lösung derselbe durch Salzsäure unverändert wieder abgeschieden wurde.

Der nicht nitrierte Ester giebt bei gleicher Behandlung mit alkoholischem Ammoniak kein Ammonsalz, sondern bleibt unverändert. Mit wässrigem Ammoniak entsteht das p-Oxybenzamid.¹⁾ Sonach ist die leichte Bildung von Ammonsalzen beim Nitrooxyester dem acidificirenden Einfluss des Nitryls zuzuschreiben.

Beim Einschliessen des Nitrooxyesters mit starkem wässrigem Ammoniak und Erhitzen auf 145° entstanden in der Hauptsache Ammonsalze der m-Nitro-p-oxybenzoësäure.

Bei höheren Temperaturen fand immer Abspaltung des Carboxyls statt. Das Produkt erwies sich nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen als Orthonitrophenol.

m-Nitro-p-oxybenzoësäureäthyläthersäureäthylester.



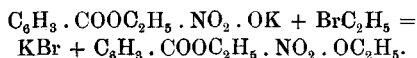
Zunächst wurde das Kaliumsalz des Nitrooxybenzoësäureäthylesters dargestellt. Eine heisse, conc. Lösung des Esters in absolutem Alkohol wurde mit der berechneten Menge kohlen-sauren Kalis, in möglichst wenig Wasser gelöst, versetzt.

Das Kaliumsalz schied sich sofort als krystallinischer, gelber Brei ab. Er wurde abgesaugt, abgepresst, gut getrocknet und mit der berechneten Menge Bromäthyl und wenig absolutem Alkohol in Röhren eingeschlossen 10 Stunden auf 130° — 140° erhitzt. Höhere Temperaturen sind nicht anzuwenden, da hierbei Abspaltung des Carboxyls stattfindet.

Die Röhren müssen, da sie unter ziemlichem Druck stehen, vorsichtig geöffnet werden. Der Inhalt wurde mehrfach mit

¹⁾ Hartmann, Dies. Journ. [2] 16, 50.

heissem absolutem Alkohol ausgezogen, aus welchem bald der Diäthyläther in langen Nadeln auskrystallisirte.



Die Ausbeute betrug ca. 60⁰/₀. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol stellte er fast farblose, glänzende Nadeln oder Blättchen dar. Er schmilzt bei 64⁰, ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwerer in Eisessig und conc. Salzsäure.

Analyse:

0,3042 Grm. Substanz gaben bei 14⁰ und 748 Mm. Druck 16,05 Ccm. Stickstoff = 6,10⁰/₀.

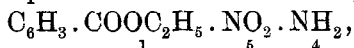
0,1192 Grm. Substanz gaben 0,2406 Grm. CO₂ und 0,0624 Grm. H₂O

	Ber. f. C ₁₁ H ₁₃ O ₅ N:	Gefunden:
C ₁₁	132 55,23 ⁰ / ₀	C 55,06 ⁰ / ₀
H ₁₃	13 5,45 „	H 5,62 „
N	14 5,85 „	N 6,10 „
O ₅	80 33,47 „	
	<hr/> 100,00 ⁰ / ₀	

Einwirkung von Ammoniak auf den m-Nitro-p-oxybenzoësäurediäthyläther.

Der Diäther wurde zunächst mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak eingeschlossen und die Röhren 8 Stunden auf 130⁰—140⁰ erhitzt. Das Umsetzungsprodukt war neben geringen Spuren von Ammonsalzen der

m-Nitro-p-amidobenzoësäureäthylester,



in fast quantitativer Ausbeute. Höhere Temperaturen und längeres Erhitzen der Röhren gaben dasselbe Produkt.

Der Nitroamidoester krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, welche bei 136⁰ schmelzen. Er ist leicht löslich in kalter conc. Salzsäure und Schwefelsäure, ohne mit diesen Salze zu bilden.

Schon bei niederer Temperatur sublimirt er in feinen, langen Nadeln.

0,2056 Grm. Substanz gaben bei 9⁰ und 761 Mm. Barometerstand 23,1 Ccm. Stickstoff = 13,53⁰/₀.

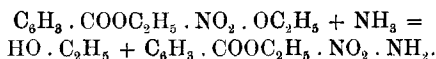
	Ber. f. $C_6H_{10}O_4N_2$:	Gefunden :
N	13,33	13,53 %.

Zum Beweis, dass der vorliegende Körper der m-Nitro-p-amidobenzoësäureäthylester und nicht der isomere Körper, das m-Nitro-p-äthoxylbenzamid, sei, wurde er verseift. Nach längerem Kochen mit Barythydrat löste er sich ohne Ammoniakentwicklung auf. Es hatte sich das Baryumsalz der Nitroamidobenzoësäure gebildet, aus welchem die Säure durch Salzsäure ausgeschieden wurde. Aus Alkohol krystallisirte sie in röthlichgelben, dünnen Nadelchen. Durch Schmelzpunkt, 280° bis 281° , und Eigenschaften erwies sie sich mit der von Griess¹⁾ und von Salkowsky²⁾ auf anderem Wege erhaltenen m-Nitro-p-amidobenzoësäure identisch.

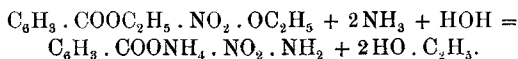
0,1663 Grm. der Säure gaben bei 22° und 755 Mm. Druck 23,25 Ccm. Stickstoff = 15,7 %.

	Ber. für $C_7H_6O_6N_2$:	Gefunden :
N	15,3	15,7 %.

Wurde der Diäther mit starkem, wässrigem Ammoniak unter gleichen Bedingungen, wie vorher mit alkoholischem, behandelt, so entstanden Lösungen von nitroamidobenzoësaurem Ammoniak. Das Ammoniak wirkte also in alkoholischer Lösung auf die Äthoxylgruppe im Kern sehr leicht ein, während das Äthoxyl im Carboxyl unangegriffen blieb.



In wässriger Lösung wirkte es analog der vorigen Reaction auf den Kern amidirend, auf die Estergruppe aber gleichzeitig verseifend.



Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf m-Nitro-p-amidobenzoësäureäthylester.

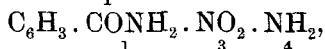
Bei der Behandlung des m-Nitro-p-oxydiäthers mit wässrigem Ammoniak hatten sich direct nur einmal Spuren von Amid gebildet. Ueberraschend war es daher, dass bei mehr-

¹⁾ Ber. 5, 855.

²⁾ Ann. Chem. 173, 53.

stündigem Erhitzen des Nitroamidoesters mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak

m-Nitro-p-amidobenzamid,



und zwar in einer Ausbeute von 35% gebildet wurde. Der übrige Theil des Esters war zu Ammonsalzen verseift worden. Die Trennung wurde mit Wasser von 50°—60° vorgenommen; hierin lösten sich die Ammonsalze sehr leicht, während das Amid ungelöst blieb. Nach längerem Auswaschen mit lauwarmem Wasser wurde es aus siedend heissem Wasser umkrystallisirt. Es scheidet sich beim Erkalten rasch in langen, verfilzten, gelben Nadeln ab.

Das Nitroamidobenzamid schmilzt bei 226° unter Zersetzung. Es ist löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Eisessig, schwerer in Aether und Chloroform, kaum in Benzol. Von warmer conc. Salzsäure wird es aufgenommen, krystallisirt aber unverändert wieder aus, bildet also kein salzsaures Salz.

Schon bei niedriger Temperatur sublimirt es in feinen Nadelchen. Von kohlen sauren Alkalien wird es beim Erhitzen, von Aetzalkalien schon langsam in der Kälte unter Ammoniakentwicklung und Bildung nitroamidobenzoësaurer Salze gelöst.

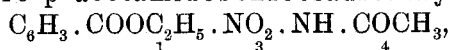
0,1109 Grm. des Amides gaben bei 21° und 759 Mm. Barometer stand 22,5 Ccm. Stickstoff = 23,07 %

0,1664 Grm. Substanz gaben 0,2824 Grm. CO₂ und 0,0638 Grm. H₂O.

	Ber. für C ₇ H ₇ N ₃ O ₃ ;			Gefunden:	
C ₂	84	46,41 %	C	46,27 %	
H ₇	7	3,87 „	H	4,19 „	
N ₃	42	23,20 „	N	23,07 „	
O ₃	48	26,52 „			
		<hr/> 100,00 %			

Um das Verhalten des Nitroamidoesters gegen Ammoniak nach Einführung eines Säureradicals in die Amidogruppe zu untersuchen, wurde das Acetylderivat, der

m-Nitro-p-acetamidobenzoësäureäthylester,



dargestellt. Nitroamidoester wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler bis zur Vollendung der Reaction gelinde erhitzt. Das überschüssige

458 Thieme: Ueber die Einwirkung von Ammoniak

Acetylchlorid wurde auf dem Wasserbade verjagt, und der neue Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Er bildet fast weisse, verfilzte, lange Nadeln, die bei 95°—96° schmelzen und leicht unverändert sublimiren. Gegen Lösungsmittel verhält er sich wie der Nitroamidoester.

0,1862 Grm. Substanz gaben bei 11° und 755 Mm. Druck 18,10 Cem. Stickstoff = 11,51 %.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_5N_2$:	Gefunden:
N	11,11	11,51 %.

Erwähnt sei hier, dass die Isomerieverhältnisse, welche Gattermann bei ähnlichen Körpern mit analoger Stellung, z. B. bei dem Nitro-p-acettoluid, $C_6H_3 \cdot \underset{1}{CH_3} \cdot \underset{3}{NO_2} \cdot \underset{4}{NHCOCH_3}$, gefunden hat, und auf welche er erst neuerdings¹⁾ wieder aufmerksam macht, nicht beobachtet werden konnten.

Wurde der Nitroacetylamidoester mit alkoholischem Ammoniak auf verschiedene Temperaturen (bis 180°—190°) erhitzt, so wurde stets der Nitroamidoester regenerirt. Er war leicht durch Schmelzpunkt und Analyse als solcher zu erkennen. Der dabei entstandene Essigäther war am Geruch deutlich wahrzunehmen.

0,1926 Grm. Substanz gaben bei 19° und 745 Mm. Druck 22,65 Cem. Stickstoff = 13,2 %.

	Ber. f. Nitroamidobenzoë- säureäthylester $C_9H_{10}O_4N_2$:	Gefunden:
N	13,3	13,2 %.

Der Acetylamidoester liefert mit wässrigem Ammoniak bei analoger Behandlung Ammonsalze der Nitroamidobenzoë-säure. Bei beiden Versuchen wurde also das Essigsäureradical wieder abgespalten.

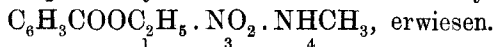
Einwirkung von Methylamin auf m-Nitro-p-oxybenzoësäurediäthyläther.

Wurde der Diäther mit 2 Molekülen Methylamin (in 33 procent. alkoholischer Lösung) eingeschlossen, so war schon bei gewöhnlicher Temperatur eine schwache Reaction wahrzunehmen. Bei vierstündigem Erhitzen der Röhren auf 130°

¹⁾ Ber. 23, 1733.

bis 140° war die Umsetzung vollständig. Die Röhren waren nach dem Erkalten mit schönen, orangegelben, derben, prismatischen Krystallen angefüllt, die sich, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, durch die Analyse als

m-Nitro-p-methylamidobenzoësäureäthylester,



Dasselbe Produkt wurde erhalten bei längerem Erhitzen und höherer Temperatur. Der Ester schmilzt bei 100°, ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und conc. Salzsäure.

0,1965 Grm. des Esters gaben bei 20° und 755 Mm. Barometerstand 21,7 Cem. Stickstoff = 12,54 %.

0,2225 Grm. des Esters gaben 0,4355 Grm. CO₂ und 0,1104 Grm. H₂O.

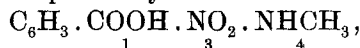
	Ber. für C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₄ :			Gefunden :	
C ₁₀	120	53,56	%	C	53,39 %
H ₁₂	12	5,36	„	H	5,48 „
N ₂	28	12,51	„	N	12,54 „
O ₄	64	28,57	„		
		<hr/> 100,00 %			

Das methylsubstituirte Ammoniak tauschte also analog dem alkoholischen nur das Aethoxyl des Benzolkerns aus, das des Carboxyls blieb unangegriffen.

Weitere Bestätigung der angegebenen Constitution obigen Körpers wurde durch die aus ihm dargestellte Säure erbracht.

Die Verseifung des Esters geht mit Barythydrat ziemlich schwer vor sich, leichter mit Kalilauge. Aus den Salzlösungen wurde durch Salzsäure die

m-Nitro-p-methylamidobenzoësäure,



gefällt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirte sie in schwach gelbgefärbten Nadeln, die bei 295° unter Zersetzung schmolzen. In kochendem Wasser ist sie nur schwer löslich; sie krystallisirt hieraus in mikroskopisch kleinen, zu büscheligen Aggregaten vereinigten Nadelchen.

0,1868 Grm. der Säure gaben bei 23° und 754 Mm. Barometerstand 23,7 Cem. Stickstoff = 14,18 %.

	Ber. für C ₈ H ₈ O ₄ N ₂ :		Gefunden :	
N		14,28		14,18 %

Die Salze der Säure krystallisiren gut. Die Kaliumsalzlösung giebt mit Eisensulfat einen schön dunkelgrünen Niederschlag, mit Kupfersulfat einen hellmoosgrünen und mit Silbernitrat einen sehr voluminösen, hellziegelrothen Niederschlag.

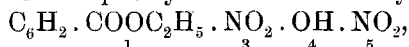
Das für die Analyse bestimmte Silbersalz wurde aus der noch schwach ammoniakalischen Ammonsalzlösung mit Silbernitrat gefällt.

0,4090 Grm. des bei 105° getrockneten Silbersalzes ergaben nach dem Glühen im Tiegel bis zum constantem Gewicht 0,1460 Grm. metallisches Silber = 35,64 %.

	Ber. f. $C_8H_7O_4N_2Ag$:	Gefunden:
Ag	35,64	35,64 %.

m-Dinitro-p-oxybenzoësäureäther und Einwirkung von Ammoniak auf dieselben.

Der m-Dinitro-p-oxybenzoësäureäthylester,



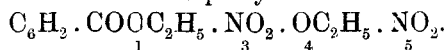
wurde in guter Ausbeute erhalten durch Behandlung von 30 Grm. Mononitroester mit einem Gemisch von 140 Grm. Salpetersäure (1,40 spec. Gew.) und 160 Grm. Schwefelsäure. Der Ester wurde in die Salpetersäure eingetragen und dann portionenweise die Schwefelsäure zugesetzt.

Nach zweitägigem Stehen wurde das Ganze in Wasser gegossen, der ausgeschiedene Dinitrooxyester abgesaugt, mit Wasser mehrmals gewaschen und abgepresst. Aus Alkohol umkrystallisirt bildete er centimeterlange, derbe, gelbe Nadeln, welche bei 87° schmolzen und mit dem von Salkowsky¹⁾ auf anderem Wege dargestellten Körper identisch waren. Er lieferte beim Verseifen die m-Dinitro-p-oxybenzoësäure von 237° Fp.

Die Einwirkung von Ammoniak auf den Ester war analog der auf den Mononitroester. Dinitrobenzamid wurde nicht erhalten. Alkoholisches Ammoniak bildete vorherrschend Ammonsalz des Esters; wässriges Ammoniak verseifte, sodass neben schmierigen Produkten Ammonsalze der Dinitrooxybenzoësäure entstanden.

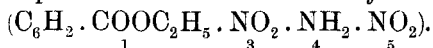
¹⁾ Ann. Chem. **163**, 50.

m-Dinitro-p-oxybenzoösäureäthyläthersäure-
äthylester = m-Dinitro-p-oxybenzoösäurediäthyläther,



Die Darstellung desselben analog der des Mononitrodiäthers wollte bei wiederholten Versuchen nicht gelingen, so dass zu der von Salkowsky¹⁾ angeführten Methode mittelst des Silber-salzes des Esters und Jodäthyl übergegangen werden musste. So wurde der Diäther in weissen Nadelchen von Schmelzp. 56° erhalten.

Beim Uebergiessen des Diäthers mit alkoholischem Ammoniak fand sofort die Reaction statt. Es entstand eine schön fuchsinrothe Lösung, die sich beim ruhigen Stehen erst nach einiger Zeit, beim Schütteln aber sehr bald entfärbte. Dabei schied sich ein gelber Körper krystallinisch ab, welcher sich als m-Dinitro-p-amidobenzoösäureäthylester erwies.



Er bildete, aus Alkohol umkrystallisirt, citronengelbe, speckig glänzende Blättchen oder Täfelchen, deren Schmelzp., 114°, und Eigenschaften mit dem von Salkowsky²⁾ dargestellten Körper übereinstimmten.

Durch Erhitzen des Diäthers mit alkoholischem Ammoniak auf 130° wurde dasselbe Produkt erhalten. Mit wässrigem Ammoniak entstand bei 130°—140° dinitroamidoamidobenzoösäures Ammon; die daraus gewonnene Säure hatte den von Salkowsky für die m-Dinitro-p-amidobenzoösäure angegebenen Schmelzp. 259°.

II. Abkömmlinge der Metoxybenzoösäure.

Die Nitrirung der Metoxybenzoösäure wurde nach der von Griess³⁾ angegebenen Methode vorgenommen. Die Trennung der gebildeten drei isomeren Mononitrosäuren mittelst ihrer Baryumsalze ist äusserst umständlich und sehr zeitraubend. Obwohl ich mit einer grösseren Menge von m-Oxybenzoösäure arbeitete, gelang es doch nur zwei der isomeren Säuren rein zu erhalten, die eine in ziemlich reichlicher, die andere nur in

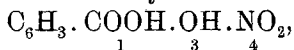
¹⁾ Ann. Chem. 163, 48.

²⁾ Das. 163, 48.

³⁾ Ber. 20, 1.

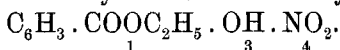
geringer Menge. Mit letzterer konnten daher nur die für die Arbeit wichtigsten Untersuchungen vorgenommen werden.

p-Nitro-m-oxybenzoësäure,



von Griess als β -Oxynitrobenzoësäure bezeichnet, ist wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser noch am leichtesten rein zu erhalten. Die Ausbeute betrug 30⁰/₀ der in Arbeit genommenen Metoxybenzoësäure. Zuerst stellte sie ziegelrothe Blättchen dar, erhielt aber durch Kochen mit Thierkohle die von Griess¹⁾ angegebene messinggelbe Farbe und schmolz bei 229⁰—230⁰.

p-Nitro-m-oxybenzoësäureäthylester,



Aus 50 Grm. obiger Säure wurde durch Kochen mit conc. Schwefelsäure und absolutem Alkohol der Aethylester dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute betrug 42 Grm.

Er krystallisirt in starken, gelblichen, prismatischen Nadeln, die bei 84⁰ schmelzen, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse:

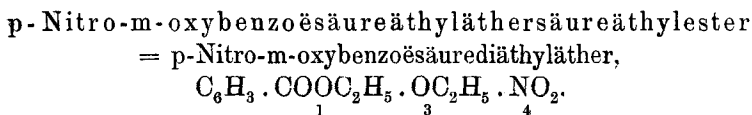
0,2041 Grm. des Esters lieferten bei 13⁰ und 747 Mm. Barometerstand 11,90 Ccm. Stickstoff = 6,77 %.

0,1942 Grm. des Esters gaben 0,3629 Grm. CO₂ und 0,0784 Grm. H₂O.

	Ber. für C ₆ H ₉ O ₅ N:		Gefunden:	
C ₆	108	51,18 %	C	50,96 %
H ₉	9	4,27 „	H	4,48 „
N	14	6,63 „	N	6,77 „
O ₅	80	37,92 „		
		<hr/> 100,00 %		

Durch Erhitzen des Esters mit Ammoniak konnte kein Nitrooxybenzamid erhalten werden. Mit alkoholischem Ammoniak entstanden bei höherer Temperatur Ammonsalze des Esters, mit wässrigem Ammoniak Salze der p-Nitro-m-oxybenzoësäure.

¹⁾ Ber. 20, 1 u. 5.



Dieser Diäther wurde analog demjenigen der p-Oxybenzoësäure aus dem Kaliumsalz des Esters und Bromäthyl dargestellt. Die Ausbeute betrug 70%. Er krystallisirt in rein weissen, prismatischen Nadeln, schmilzt bei 60°—61°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und conc. Salzsäure.

0,2258 Grm. Substanz gaben bei 18° und 756 Mm. Barometerstand 12,1 Ccm. Stickstoff = 6,15 %.

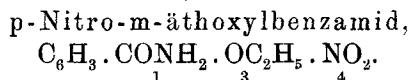
0,2644 Grm. Substanz gaben bei 18° und 759 Mm. Barometerstand 14,2 Ccm. Stickstoff = 6,18 %.

	Berechnet für		Gefunden:
	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$:	1.	2.
N	5,85	6,15	6,18 %.

Einwirkung von Ammoniak auf den p-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther.

Die Einwirkung von Ammoniak auf diesen Diäther verlief anders als bei seinen Isomeren der Para- und Orthoreihe. Es scheint also hier die Parastellung des Nitryls zum Carboxyläthyl von Einfluss zu sein.

Bei achtstündigem Erhitzen auf 130°—140° wirkte alkoholisches Ammoniak nicht ein, während bei 180° Umsetzung erfolgte. Das Aethoxyl im Kern blieb in diesem Falle unangegriffen, während dasjenige des Carboxyls durch Amid ersetzt wurde. Der gebildete Körper war:



Es krystallisirte aus dem Röhreninhalt langsam in goldgelben Nadeln oder schwach perlmutterglänzenden Blättchen, welche noch mit Diäther verunreinigt sind. Beim Behandeln des Gemenges mit kaltem Aether bleibt das Amid ungelöst und ist daher leicht rein zu erhalten. Es schmilzt bei 202°. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heissem nur schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten sofort in sehr feinen Nadelchen wieder aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig,

conc. Salzsäure, schwer in kaltem Aether und Benzol. Beim Erwärmen mit Alkalien entweicht Ammoniak.

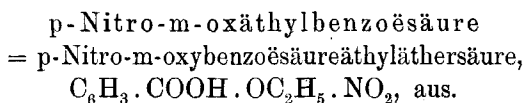
1. 0,1456 Grm. Substanz gaben bei 15° und 748 Mm. Barometerstand 17,05 Ccm. Stickstoff = 13,49 %.

2. 0,1172 Grm. Substanz gaben bei 14° und 742 Mm. Barometerstand 13,90 Ccm. Stickstoff = 13,53 %.

0,1649 Grm. Substanz gaben 0,0744 Grm. H₂O und 0,3091 Grm. CO₂.

Berechnet für			Gefunden:		
C ₉ H ₁₀ O ₄ N ₂ :			1.	2.	
C ₉	108	51,42 %	C	51,13 %	—
H ₁₀	10	4,76 „	H	4,85 „	—
N ₂	28	13,33 „	N	13,49 „	13,53 %.
O ₄	64	30,49 „			
<hr/>					
100,00 %					

Weitere Bestätigung der angegebenen Constitution wurde durch die Verseifung erbracht. Das Nitrooxyäthylbenzamid wurde längere Zeit mit Barythydrat gekocht. Auf Zusatz von Salzsäure schied sich die



Aus Alkohol krystallisirte sie in schwach gelblichen Nädelchen, die bei 216,5° schmolzen. Sie ist in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol und Aether.

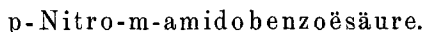
Dieselbe Säure wurde durch Verseifen des Diäthers mit 1 Mol. alkoholischer Kalilauge und Fällen mit Salzsäure erhalten.

1. 0,2394 Grm. der Säure gaben bei 18° und 748 Mm. Barometerstand 14,4 Ccm. Stickstoff = 6,82 %.

2. 0,1658 Grm. Säure gaben bei 15° und 745 Mm. Barometerstand 10,10 Ccm. Stickstoff = 7,02 %.

Berechnet für		Gefunden:	
C ₉ H ₉ O ₃ N:		1.	2.
N	6,64	6,82	7,02 %.

Beim Erhitzen des p-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläthers mit wässrigem Ammoniak, unter gleichen Bedingungen wie mit alkoholischem, entstand kein Amid, sondern es bildeten sich Ammonsalze der

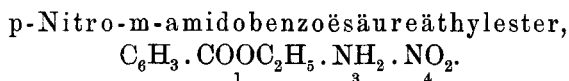


Es wurde also hier das Aethoxyl im Kern gegen Amid ausgetauscht, dasjenige im Carboxyl verseift.

Das überschüssige Ammoniak wurde verjagt, und die Säure $\text{C}_6\text{H}_3\text{.COOH.NH}_2\text{.NO}_2$ mit Salzsäure abgeschieden. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildete sie schön ziegelrothe Blättchen, welche bei 290° unter vollständiger Zersetzung schmolzen. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.¹⁾

0,1043 Grm. der Säure gaben bei $17,5^\circ$ und 755 Mm. Druck 14,10 Ccm. Stickstoff = 15,50 %.

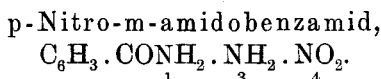
	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3$:	Gefunden:
N	15,38	15,50 %.



Aus der neutralen Ammonsalzlösung der p-Nitro-m-amidobenzoësäure wurde durch salpetersaures Silber das Silbersalz gefällt. Durch Erhitzen des gut getrockneten Salzes mit Jodäthyl auf 100° resultirte der Ester. Er krystallisirt in schönen, gelbrothen Nadeln von 139° Fp. Säure und Ester sind identisch mit den von Kayser¹⁾ auf anderem Wege dargestellten Körpern.

Einwirkung von Ammoniak auf p-Nitro-m-amidobenzoësäureäthylester.

Durch zehnstündiges Erhitzen des Nitroamidoesters mit alkoholischem Ammoniak auf 160° — 170° entstand



Dem Amid war noch unveränderter Ester beigemischt, von welchem es durch öfteres Auswaschen mit kaltem Aether befreit wurde. In siedendem Wasser gelöst, scheidet es sich beim Erkalten rasch in röthlichgelben, zarten Nadeln ab. Es schmilzt bei 231° — 232° , ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig und conc. Salzsäure. Mit letzterer bildet es aber keine salzsaure Verbindung.

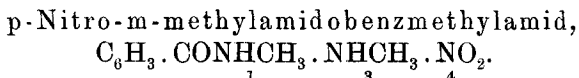
0,0874 Grm. Substanz gaben bei 9° und 749 Mm. Druck 17,8 Ccm. Stickstoff = 23,07 %.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$:	Gefunden:
N	23,20	23,07 %.

¹⁾ Kayser, Ber. 18, 2.

Einwirkung von Methylamin auf p-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther.

Der Diäther wurde mit 2 Mol. Methylamin acht Stunden auf 120°—130° erhitzt. Nach dem Erkalten waren die Röhren mit schön dunkelrothen, derben, prismatischen Krystallen angefüllt. Bei der Umsetzung waren beide Aethoxyle gegen Methylamid ausgetauscht worden. Wie die Untersuchung zeigte, war das Produkt

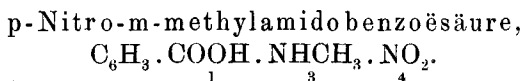


Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war dasselbe rein und schmolz bei 194°. Aus heissem Wasser krystallisirt es in langen, dünnen Nadeln. In kaltem Wasser, Benzol und Aether ist es wenig löslich, leichter in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig. Von conc. Salzsäure wird es sehr leicht aufgenommen, krystallisirt aber beim Einengen unverändert wieder aus, bildet also keine salzsaure Verbindung.

0,2414 Grm. Substanz gaben bei 19° und 754 Mm. Quecksilberstand 42,3 Ccm Stickstoff = 20,00 %.

0,1830 Grm. Substanz gaben 0,3454 Grm. CO₂ und 0,0904 Grm. H₂O.

Ber. für C ₉ H ₁₁ O ₃ N ₃ :				Gefunden:	
C ₉	108	51,67 %		C	51,48 %
H ₁₁	11	5,26 „		H	5,46 „
N ₃	42	20,09 „		N	20,00 „
O ₃	48	22,88 „			
		<hr/>			
		100,00 %			



Durch Barythydrat wurde das Nitromethylbenzmethylamid nur schwer, leichter durch Kalihydrat verseift. Dabei entweicht Methylamin.

Durch Zusatz von Salzsäure wurde die Methylamidosäure aus den Salzlösungen abgeschieden.

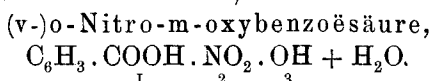
Aus Alkohol krystallisirt sie in prächtig rothen, glänzenden, rhombischen Täfelchen und Säulen. Beim Erhitzen tritt bei 250° Bräunung, bei 268° vollständige Zersetzung ein. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser und

conc. Salzsäure. Ihr Kaliumsalz krystallisirt in langen, dünnen, dunkelorange-rothen, zu sternförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln.

0,1676 Grm. der Säure gaben bei 21° und 751 Mm. Quecksilberstand 21,20 Ccm. Stickstoff = 14,23 %.

	Ber. für $C_6H_5O_4 N_2$:	Gefunden:
N	14,28	14,23 %.

Die zweite Nitrometoxibenzoësäure, welche durch Trennung der Baryumsalze erhalten wurde, ist die

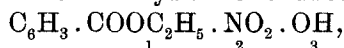


Ihr Baryumsalz ist am leichtesten löslich und bleibt bei der Trennung der Isomeren in der letzten Mutterlauge. Griess bezeichnet diese Säure als γ -Oxynitrobenzoësäure.

Zur Reinigung wurde sie öfters in das Baryumsalz übergeführt und aus diesem wieder durch Schwefelsäure abgeschieden, schliesslich mit Thierkohle gekocht und mehrmals aus Wasser unkrystallisirt. Die Ausbeute war sehr gering, sie betrug ca. 7 % der angewandten Metoxybenzoësäure.

Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt in schwach gelblichen Prismen, schmilzt wasserfrei bei 178° und hat einen intensiv süssen Geschmack.¹⁾

Der (v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäureäthylester,



wurde aus obiger Säure ebenfalls durch Kochen mit Schwefelsäure und absolutem Alkohol erhalten. Er ist in Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich aus demselben langsam in säulenförmigen Krystallen ab. Gegen die üblichen Lösungsmittel verhält er sich wie seine Isomeren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 124°.

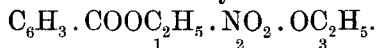
0,2377 Grm. Substanz gaben bei 15° und 758 Mm. Druck 13,8 Ccm. Stickstoff = 6,78 %.

	Ber. für $C_7H_5O_5 N$:	Gefunden:
N	6,63	6,78 %.

¹⁾ Griess, Ber. 20, 1.

Auch bei diesem Ester gelang es weder durch alkoholisches noch wässriges Ammoniak ein Nitrooxybenzamid zu erhalten.

(v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäureäthyläthersäure-äthylester = o-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther,



Die Darstellung war die bei den Isomeren angeführte.

In Alkohol ist er leicht löslich und krystallisirt daraus in fast farblosen Nadeln, bei langsamem Ausscheiden in massiven, prismatischen Säulen oder Tafeln.

Er schmilzt bei 53°—54°.

0,1572 Grm. Substanz gaben bei 20° und 743 Mm. Druck 8,7 Ccm. Stickstoff = 6,18 %.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$:	Gefunden:
N	5,85	6,18 %.

Einwirkung von Ammoniak auf den (v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther.

Gegen alkoholisches Ammoniak war dieser Diäther beständig; Temperaturen bis 180° bewirkten keinerlei Umsetzung.

Bei Anwendung von wässrigem Ammoniak war bei 150° Umsetzung erfolgt. Aus der eingeeengten gelblichen Lösung schieden sich auf Zusatz von Salzsäure langsam schwach gelbliche, prismatische Krystalle ab. Sie wurden aus warmem Wasser umkrystallisirt, enthielten Krystallwasser und schmolzen bei 131°, krystallwasserfrei bei 177°—178°.

0,1860 Grm. der bei 105° getrockneten Substanz gaben bei 8° und 758 Mm. Druck 12,05 Ccm. Stickstoff = 7,83 %.

	Ber. f. Nitrooxybenzoësäure	
	$\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_5\text{N}$:	Gefunden:
N	7,64	7,83 %.

Die Eigenschaften und Stickstoffbestimmungen dieses Körpers berechtigen wohl zu der Annahme, dass er (v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäure sei. Sonach hätte das wässrige Ammoniak auf beide Oxäthylgruppen, welche in diesem Falle beide in der Orthostellung zum Nitryl stehen, verseifend gewirkt. Leider reichte die so kostbare Substanz nicht aus, die Thatsache noch durch eine Kohlenwasserstoffanalyse zu bestätigen und weitere Versuche vorzunehmen.

III. Abkömmlinge der Orthooxybenzoësäure.

Für diese Versuchsreihe wurde die (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäure benutzt. Sie hatte den von Hübner angegebenen Schmelzp. 228°.

Der (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäureäthylester wurde aus obiger Säure ebenfalls mittelst Alkohol und Schwefelsäure mit sehr guter Ausbeute dargestellt. Er schmolz bei 96°.

Wurde der Ester mit alkoholischem Ammoniak acht Stunden auf 130°—140° erhitzt, so bildete sich das Ammoniumsalz des m-Nitro-o-oxybenzamids. Salzsäure fällt aus der Lösung des letzteren das

(a-)m-Nitro-o-oxybenzamid.

Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Es waren lange, weisse Nadeln, deren Schmelzp. 225° und Eigenschaften dem von Hübner¹⁾ dargestellten Körper entsprachen.

Mit wässrigem Ammoniak entstanden in der Hauptsache Ammonsalze der (v-)m-Nitro-o-oxybenzoësäure.

(a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäureäthyläthersäureäthylester = m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther,

$$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \underset{1}{\text{COOC}_2\text{H}_5} \cdot \underset{2}{\text{OC}_2\text{H}_5} \cdot \underset{5}{\text{NO}_2}.$$

Der Diäther wurde in analoger Weise wie der p-Oxybenzoësäurediäther erhalten. Die Ausbeute betrug 70%. Da er meistens noch mit Monoester verunreinigt ist, so wurde er mehrmals mit lauwarmer Lösung von kohlsaurem Natron gewaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildete er fast farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 68° schmolzen.

Hübner stellte diesen Körper durch Fällen der mit 2 Mol. Natron versetzten Lösung von Nitrosalicylsäure mit salpetersaurem Silber und Behandeln des Niederschlages mit Aethyljodid dar. Er giebt den Schmelzp. 98° (?) an.

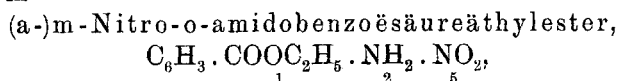
0,2937 Grm. Substanz gaben bei 9° und 767 Mm. Druck 14,4 Ccm. Stickstoff = 5,95%.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$:	Gefunden:
N	5,95	5,95 %.

¹⁾ Ann. Chem. 195, 11.

Einwirkung von Ammoniak auf den (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther.

Wurde der Diäther mit alkoholischem Ammoniak sechs Stunden im Rohre auf 130°—140° erhitzt, so setzte er sich glatt in



und Alkohol um. Höhere Temperatur und längeres Erhitzen hatten denselben Erfolg. Der Amidoester schmilzt bei 145°. Er krystallisirt in zarten, gelben Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und conc. Salzsäure, unlöslich in Wasser. Er sublimirt schon bei niederer Temperatur in verfilzten Nadeln.

0,2127 Grm. Substanz gaben bei 19° und 755 Mm. Barometerstand 24,8 Ccm. Stickstoff = 13,32 %.

0,2246 Grm. Substanz gaben 0,4226 Grm. CO₂ und 0,0958 Grm. H₂O.

	Ber. für C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄ :			Gefunden:	
C ₉	108	51,42	%	C	51,33 %
H ₁₀	10	4,76	„	H	4,76 „
N ₂	28	13,33	„	N	13,32 „
O ₄	64	30,49	„		
		<hr/> 100,00 %			

Um die Constitution des Esters aufzuklären, wurde die Säure isolirt. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in dünnen, gelben Nadeln von 263° Schmelzp. Sie war identisch mit der (a-)m-Nitro-o-amidobenzoësäure von Hübner, Griess und Rahlis.

0,1588 Grm. der Säure gaben 21,7 Ccm. Stickstoff = 15,61 %. Das Stickstoffvolumen wurde bei 21,5° und 752 Mm. Druck notirt.

	Ber. für C ₇ H ₆ O ₄ N ₂ :	Gefunden:
N	15,38	15,61 %.

Die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther verläuft analog der auf den m-Nitro-p-oxybenzoësäurediäthyläther.

Es wird nur das Aethoxyl im Kern gegen Amid ausgetauscht, das Aethoxyl im Carboxyl bleibt unangegriffen. Gleiche Verhältnisse gelten auch für die Einwirkung von wässrigem

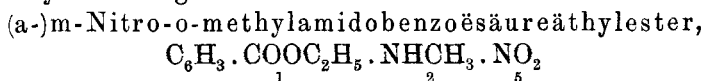
Ammoniak; es entstehen in beiden Fällen Ammonsalze der betreffenden Nitroamidobenzoësäuren. Von um so grösserem Interesse ist daher das abweichende Verhalten des (a-)m-Nitro-o-amidobenzoësäureäthylesters gegen wässriges Ammoniak. Während beim Abkömmling der Parareihe Amidbildung eintrat, fand im vorliegenden Fall nur Ersatz des Aethoxyls im Carboxyl durch die Ammonium- nicht aber durch die Amidgruppe statt. Hübner hält den bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther entstehenden Körper auch in diesem Falle fälschlicher Weise für das (a-)m-Nitro-o-amidobenzamid (vergleiche Einleitung), während es thatsächlich Nitroamidoester ist. Angaben Hübner's über Analysen und Eigenschaften dieses Körpers fehlen auch hier.¹⁾

Das (a-)m-Nitro-o-amidobenzamid ist später von Kolbe durch Erwärmen von Nitroanthranilcarbonsäure mit Ammoniak dargestellt worden.²⁾

Einwirkung von Methylamin auf (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther.

Wurde der Diäther mit der auf den Eintritt von 2 Mol. berechneten Menge Methylamin im geschlossenen Rohr acht Stunden auf 150° erhitzt, so bestand der Röhreninhalt nach dem Erkalten aus einer gelben, krystallinischen Masse, die sich als ein Gemisch zweier Körper erwies. Durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aether und kochendem Wasser und mehrfaches Umkrystallisiren liessen sich der Nitromethylamidobenzoësäureäthylester und das Nitromethylamidobenzmethylamid von einander trennen. Bei Wasserbadtemperatur fand nicht vollständige Umsetzung statt; ein Theil des Diäthers blieb unverändert.

Durch mehrfache Versuche stellte sich heraus, dass bei einer Temperatur von 120°—125° auch bei Ueberschuss von Methylamin lediglich



¹⁾ Ann. Chem. 195, 21.

²⁾ Dies. Journ. [2] 30, 479.

gebildet wurde. Das überschüssige Methylamin wurde auf dem Wasserbade verjagt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol war der Körper schon analysenrein. Er krystallisirt in schönen, grünlichgelben, dünnen Nadeln und schmilzt bei 103° . Von Alkohol und Aether wird er leicht gelöst, schwerer von heissem Wasser, Eisessig und Salzsäure. Er sublimirt in verfilzten, dünnen Nadeln.

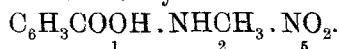
0,1849 Grm. Substanz gaben bei 16° und 758 Mm. Druck 20,1 Ccm. Stickstoff = 12,58 %.

0,1908 Grm. Substanz gaben 0,3757 Grm. CO_2 und 0,0934 Grm. H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$:			Gefunden:	
C	120	53,56 %	C	53,61 %	
H_{12}	12	5,36 „	H	5,39 „	
N_2	28	12,51 „	N	12,58 „	
O_4	64	28,57 „			
		<hr/> 100,00 %			

Die Stellung des Methylamids in vorliegendem Körper ergibt sich aus der durch Verseifen desselben erhaltenen Säure, der

(a)-m-Nitro-o-methylamidobenzoësäure,

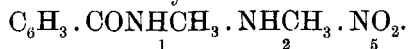


Die Verseifung gelingt mit Barythydrat nur bei sehr langem Kochen, mit Kalilauge leichter. Durch Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, stellte sie kleine, hellgelbe, rhombische, perlmutterglänzende Täfelchen dar. Sie schmilzt bei 259° unter Zersetzung. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, schwerer in heissem Wasser, kaum in kaltem.

0,1499 Grm. der Säure gaben bei 18° und 760 Mm. Barometerstand 18,6 Ccm. Stickstoff = 14,34 %.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$:	Gefunden:
N	14,29	14,34 %.

(a)-m-Nitro-o-methylamidobenzmethylamid,

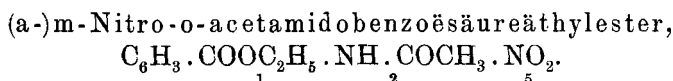


Wurde der m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther mit alkoholischem Methylamin auf 180° acht Stunden erhitzt, so bestand das gebildete Produkt fast ausschliesslich aus m-Nitro-o-methylamidobenzmethylamid.

Spuren anhängenden Esters wurden durch Ausziehen mit Aether entfernt. Aus noch heisser, wässriger Lösung krystallisirt das Amid in goldgelben, langen, dünnen Nadeln. Es schmilzt bei 204° , ist schwer löslich in Aether und heissem Wasser, leichter in Alkohol und conc. Salzsäure, ohne mit letzterer Salze zu bilden. Es sublimirt in feinen Nadeln.

0,1666 Grm. Substanz gaben bei 17° und 756 Mm. Druck 28,8 Ccm. Stickstoff = 19,96 %.

	Ber. für $C_9H_{11}O_3N_3$:	Gefunden:
N	20,09	19,96 %.



Analog dem Abkömmling der p-Oxybenzoësäure stellte ich diesen Körper durch zweistündiges gelindes Erhitzen des m-Nitro-o-amidobenzoësäureäthylesters mit etwas mehr als dem berechneten Acetylchlorid dar. Die Reaction ging sehr leicht vor sich. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war der Acetylamidoester analysenrein und schmolz bei 153° . Er krystallisirt in ziemlich starken, fast farblosen, langen Nadeln, ist unlöslich in Wasser und concentrirter kalter Salzsäure, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig.

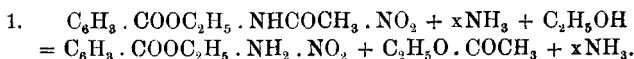
0,1436 Grm. Substanz gaben bei 23° und 753 Mm. Barometerstand 14,3 Ccm. Stickstoff = 11,11 %.

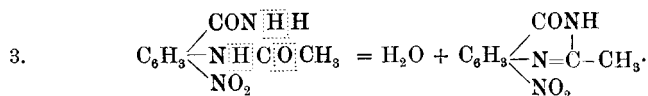
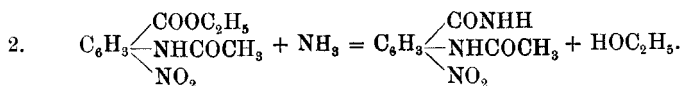
	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
N	11,11	11,11 %.

Einwirkung von Ammoniak auf (a-)m-Nitro-o-acetamidobenzoësäureäthylester.

Wurde das Acetylderivat mit alkoholischem Ammoniak acht Stunden am besten auf 170° erhitzt, so trat Umsetzung ein. Es entstanden ca. 40 % eines anhydrischen Körpers, daneben wurde durch theilweise Abspaltung des Acetyls Nitro-amidoester regenerirt.

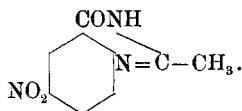
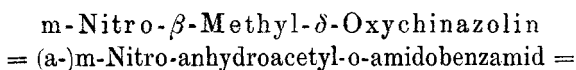
In Formeln ausgedrückt waren folgende Umsetzungen nebenander erfolgt:





Die dem Nitroprodukt zu Grunde liegende Substanz, das Anhydro acet-o-amidobenzamid, ist zuerst von Weddige,¹⁾ welcher auch über seine Constitution Ausführlicheres berichtet, dargestellt worden.

Nach der von Weddige eingeführten Bezeichnung ist der von mir dargestellte Körper



Die Trennung des Chinazolins vom regenerirten Amidoester wurde zunächst durch Lösen in viel Alkohol bewirkt. Das Chinazolin krystallisirt zuerst aus. Zur weiteren Reinigung wurde es mehrfach mit kaltem Aether behandelt, da von diesem nur der Amidoester leicht aufgenommen wird. Sodann wurde die alkoholische Lösung mit Thierkohle gekocht; aus der erkalteten Lösung setzt sich das Chinazolin in reinem Zustande ab. Auch aus wässriger ammoniakalischer Lösung krystallisirt es leicht aus. Die Ausbeute beträgt 40 %; sie gestaltet sich aber noch bedeutend günstiger, da ja der zurückgebildete Amidoester leicht acetylirt und wieder in den Versuch eingeführt werden kann.

0,1486 Grm. Substanz, bei 105° getrocknet, gaben bei 18° und 752 Mm. Barometerstand = 27,05 Ccm. Stickstoff = 20,76 %.

0,2283 Grm. Substanz gaben 0,4416 Grm. CO₂ und 0,0833 Grm. H₂O.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 36, 145.

Ber. für $C_9H_7O_3N_3$:			Gefunden:	
C ₉	128	52,68 %	C	52,69 %
H ₇	7	3,42 „	H	3,64 „
N ₃	42	20,49 „	N	20,67 „
O ₃	48	23,41 „		
<hr/>				
100,00 %				

Eigenschaften und Salze des m-Nitroanhydro-acetylo-amidobenzamids.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen beginnt bei ca. 230° eine schwache Bräunung, die bis 280° zunimmt. Auf dem Platinblech schmilzt es. Es krystallisirt aus verschiedenen Lösungsmitteln in charakteristischen Krystallformen. So scheidet es sich aus Alkohol in kleinen, fast weissen, gut ausgebildeten, polygonal begrenzten, vier- und sechsseitigen Täfelchen ab. In siedendem Wasser gelöst, setzt es sich schon bei geringem Abkühlen in kleinen, nadelförmigen bis prismatischen, meist zu Aggregaten vereinigten, fast weissen Krystallen fest an die Wandungen des Gefässes an. Aus der wässrigen ammoniakalischen Lösung krystallisirt es beim langsamen Verdunsten des Ammoniaks in eigenartigen, dendritisch verzweigten, zu Aggregaten vereinigten Formen.

In Aether und kaltem Wasser ist es kaum löslich, in Benzol gar nicht. 0,1 Grm. des Anhydrids brauchen ungefähr 80 Grm. siedendes Wasser zur Lösung. Es hat völlig den Charakter einer schwachen organischen Säure.

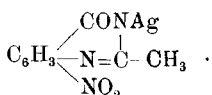
Das Kaliumsalz krystallisirt in hellgelben Warzen. Das Ammoniumsalz ist nicht beständig. Das Nitroanhydrid löst sich in ammoniakalischem Wasser leicht mit gelber Farbe; in dem Maasse aber, wie das Ammoniak verdampft, fällt auch das Anhydrid unverändert aus.

Die neutrale Kaliumsalzlösung giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, voluminösen Niederschlag, mit Silbernitrat einen ebenfalls sehr voluminösen, zuerst fast farblosen, später weiss werdenden Niederschlag. Mit Kupfersulfat giebt es einen schön hellgrünen, mit Eisenchlorid einen gelblich-weissen und mit Eisensulfat einen hellrothbraunen Niederschlag.

Von conc. Salzsäure wird es beim Erwärmen aufgenommen, krystallisirt aber nach kurzer Zeit unverändert aus; bildet also kein salzsaures Salz.

Silberbestimmung:

Aus der Kaliumsalzlösung wurde durch Fällen mit salpetersaurem Silber das Silbersalz erhalten =



0,1966 Grm. des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0677 Grm. Ag = 34,68 %.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_3\text{Ag}$:	Gefunden:
Ag	34,62	34,68 %.

Dehoff hat unlängst ein Nitro-anhydroacetyl-o-amidobenzamid und seinen Methyläther durch Nitriren der zuerst von Weddige¹⁾ beschriebenen β -Methyl- δ -oxychinazolin-körper dargestellt; es gelang ihm aber nicht, die Stellung des Nitrils festzustellen.

Das von mir dargestellte Nitroanhydrid und sein weiter unten beschriebener Methyläther stimmen in Schmelzpunkten und hauptsächlich Eigenschaften mit den Dehoff'schen Angaben überein, so dass die Annahme der Identität beider Körper wohl berechtigt ist. Hierdurch würde aber die Stellung des Nitrils im Dehoff'schen Anhydrid bestimmt sein.

Die geringen Abweichungen zwischen meinen Erfahrungen und den Angaben Dehoff's liegen vielleicht nur in einem Beobachtungsfehler des Letzteren. Dehoff giebt an, dass nach dem Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks das Ammonsalz des Nitroanhydrids hinterbliebe, welches in heissem Wasser sehr schwer löslich sei. Der auf dieselbe Weise von mir erhaltene Körper war nicht das Ammonsalz, sondern das unveränderte Nitroanhydrid, nur in einer anderen Krystallform. Die Analyse und sein Verhalten bestätigten dies. Dehoff hat nun in der vermeintlichen Ammonsalzlösung durch verschiedene Metallsalze keine Niederschläge erhalten. Es erklärt sich dies durch die Annahme, dass er nicht mit einer wirklichen Ammonsalzlösung, sondern mit einer sehr schwachen, wässrigen Lösung des reinen Nitroanhydrids operirte.

Das Ammonsalz des m-Nitroanhydroacetyl-o-amidobenzamids existirt nur in wässriger Lösung bei Ueberschuss von

¹⁾ Dies. Journ. [2] 42, 346.

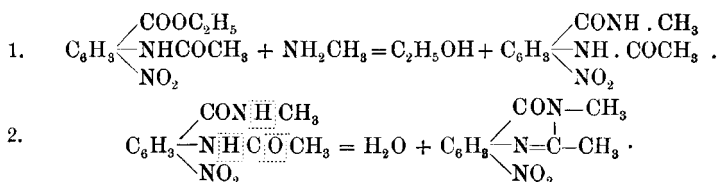
Ammoniak. Die neutrale Kaliumsalzlösung gab, wie schon oben erwähnt, Fällungen mit verschiedenen Metallsalzen.

Auch durch Erhitzen des m-Nitro-o-acetamidobenzoësäureäthylesters mit wässrigem Ammoniak auf 170° wurde m-Nitroanhydro-acetyl-o-amidobenzamid gebildet. Die Ausbeute stand jedoch hinter der mit alkoholischem Ammoniak erzielten weit zurück, da der grösste Theil des Esters unter Abspaltung von Acetyl und Aethoxyl zu nitroamidobenzoësäurem Ammon verseift wurde.

Einwirkung von Methylamin auf (a-)m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäureäthylester.

Wurde das Acetylderivat mit der berechneten Menge Methylamin im Rohre auf 130° einige Stunden erhitzt, so entstand durch eine der vorigen analoge Reaction der

Methyläther des (a-)m-Nitroanhydroacetyl-o-amidobenzamids.



Nach der von Weddige angenommenen Bezeichnung würde er (a-)m-Nitro-β-γ-Dimethyl-δ-oxychinazolin sein. Die Ausbeute war fast quantitativ. Nach dem Kochen mit Thierkohle krystallisirte er aus Alkohol in fast farblosen, spitzen, meist zu Gruppen vereinigten Nadeln. Sie schmelzen bei 165°, lösen sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in heissem Wasser.

0,1883 Grm. Substanz gaben bei 20° und 753 Mm. Barometerstand 31,05 Ccm. Stickstoff = 18,73 %.

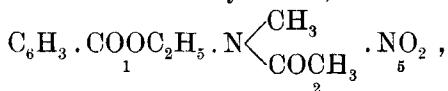
Ber. für C₁₆H₉O₃N₃:
N 18,72

Gefunden:
18,73 %.

Der Methyläther bildet sich auch durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodmethyl auf 100°. In kurzer Zeit ist die Umsetzung erfolgt.

Um das Verhalten des Ammoniaks gegen einen zweifach substituirtten Nitroamidobenzoësäureester kennen zu lernen, wurde der

(a-)m-Nitro-o-acetylmethylamidobenzoë-
säureäthylester,



dargestellt.

m-Nitro-o-methylamidobenzoësäureäthylester wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid am Rückflusskühler zwei Stunden gelinde erwärmt, sodann das überschüssige Acetylchlorid verjagt.

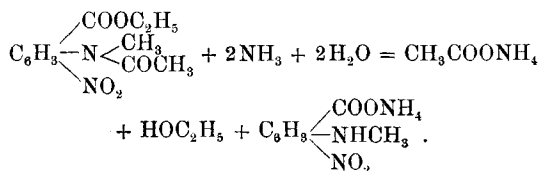
Es restirte eine wenig gelbliche, syrupartige Masse, aus welcher sich nach einigen Tagen fast farblose, massive, säulen- oder tafelförmige Krystalle des gewünschten Körpers ausschieden. Nach dem Umkrystallisiren aus Aether schmolz der Ester bei 66°. In kaltem Wasser ist er kaum löslich, leichter in heissem und in Alkohol. Von conc. Salzsäure wird er leicht aufgenommen und bildet damit eine salzsaure Verbindung. Dieselbe ist äusserst hygroskopisch und giebt beim Erwärmen die Salzsäure vollständig ab. Wegen der leichten Zersetzbarkeit war es unmöglich das Chlor in derselben zu bestimmen. Die salzsaure Lösung des Acetylderivates schied auf Zusatz von Platinchlorid schön hellrothe Nadeln des Platindoppelsalzes ab. Auch dieses war sehr unbeständig.

0,1684 Grm. des Acetylderivates gaben bei 13° und 743 Mm. Barometerstand 15,6 Ccm. Stickstoff = 10,69 %.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$:	Gefunden:
N	10,53	10,69 %.

Wurde der (a-)m-Nitro-o-acetylmethylamidobenzoësäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 130°–140° erhitzt, so spaltete sich das Acetyl ab. Das entstandene Produkt war Essigäther und Nitromethylamidoester.

Wässriges Ammoniak nahm auch die Acetylgruppe heraus und bildete nitromethylamidobenzoësaures Ammonium.



Die der Abhandlung beigelegte Tabelle bezweckt eine übersichtliche Zusammenstellung der Resultate meiner Versuche. An der Hand derselben sei es mir gestattet, die hauptsächlichsten allgemeinen Ergebnisse noch einmal kurz zusammenzufassen.

Die directe Bildung von Nitrooxybenzamidin durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrooxybenzoessäureäthylester ist von fünf untersuchten Estern nur bei einem, dem (a-)m-Nitro-o-oxybenzoessäureäthylester gelungen. Auf die Carboxäthyle der anderen Ester hat alkoholisches Ammoniak keinen Einfluss. Wässriges Ammoniak wirkt bei einer Temperatur von 150° verseifend; durch höhere Temperaturen werden meist tiefere Zersetzungen veranlasst.

Für den Eintritt von Amid an Stelle des Aethoxyls im Kern oder Carboxäthyl durch Behandlung der Nitrooxybenzoessäurediäthyläther mit alkoholischem Ammoniak oder Methylamin ist die Stellung des Nitryls, sowie die Höhe der Temperatur von entscheidendem Einfluss.

Steht das Nitryl zum Carboxäthyl in m-Stellung, so wird die Bildung von Säureamid verhindert, aber die von dem Ester einer Nitroamidobenzoessäure begünstigt. Dieser Einfluss tritt besonders augenfällig hervor, wenn zwei Nitryle in m-Stellung zum Carboxäthyl stehen.

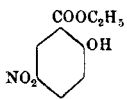
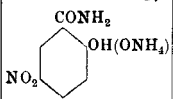
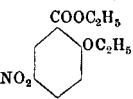
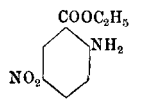
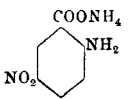
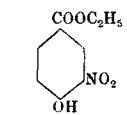
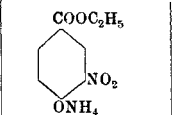
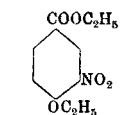
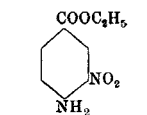
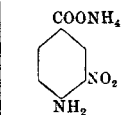
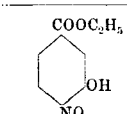
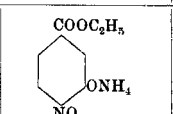
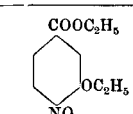
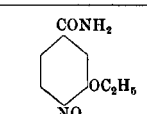
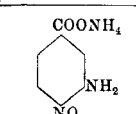
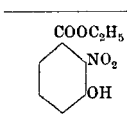
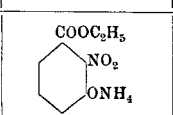
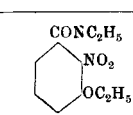
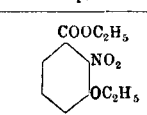
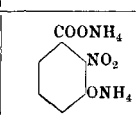
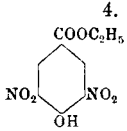
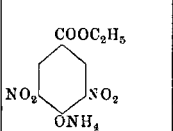
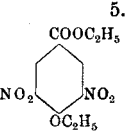
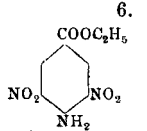
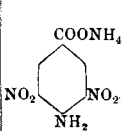
p-Stellung des Nitryls zum Carboxäthyl beschützt das Oxäthyl des Kernes vor Austausch, während das des Carboxäthyls durch Amid ersetzt wird.

Der Einfluss der Temperatur ist an folgenden Beispielen zu erkennen:

a) Beim p-Nitro-m-oxybenzoessäurediäthyläther findet durch alkoholisches Ammoniak bei 150° noch keine, hingegen bei 180° Amidbildung statt.

b) Beim (a-)m-Nitro-o-oxybenzoessäurediäthyläther wird bei 125° das Aethoxyl am Kern, bei 170°—180° auch das des Carboxyls durch Methylamid ersetzt. (Weitere Beispiele führt die Tabelle an.) Wässriges Ammoniak wirkt bei allen untersuchten Nitrodiäthyläthern auf das Aethoxyl des Carboxyls verseifend, auf das des Kernes amidirend.

Abkömmlinge der Benzoësäure.

Nitrooxybenzoësäure-äthylester	Einwirkung von alkoh. NH_3 auf die Nitrooxybenzoësäureäthylester	Nitrooxybenzoësäurediäthyläther	Einwirkung von alkoh. NH_3 auf die Nitrooxybenzoësäurediäthyläther	Einwirk von wässrig. NH_3 auf die Nitrooxybenzoësäurediäthyläther
1.  Schmelzp. 96°	2.  Schmelzp. 225°	3.  Schmelzp. 68°	 * (bei 130° — 140°) Schmelzp. 145°	 (b. 140° u. b. 170°)
 Schmelzp. 69°	 (Kein Amid)	 Schmelzp. 64°	 (bei 130° — 180°) Schmelzp. 136°	 (bis 170°)
 Schmelzp. 232° .	 (Kein Amid)	 Schmelzp. 63°	 (bis 130°) Schmelzp. 202°	 (bis 170°)
 Schmelzp. 124° — 125°	 (Kein Amid)	 Schmelzp. 54°	 (bis 180° keine Veränderung)	 (bei 140° — 170°)
4.  Schmelzp. 87°	 (Kein Amid)	5.  Schmelzp. 56°	6.  (bei 20° u. bis 130°) Schmelzp. 114°	 (bei 140° — 170°)

1. Hübner, Ann. Chem. 195. — 2. Hübner, Ann. Chem. 195, 11.

3. Hübner, Ann. Chem. 195, Schmelzp. 98° ??.

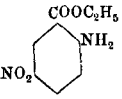
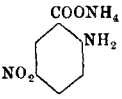
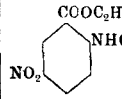
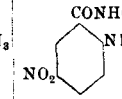
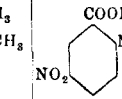
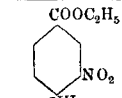
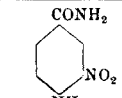
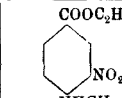
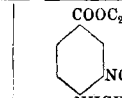
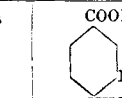
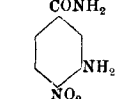
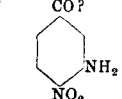
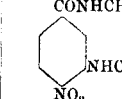
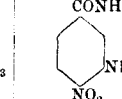
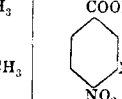
4. Salkowsky, Ann. Chem. 163.

5. Salkowsky, Ann. Chem. 163.

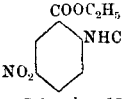
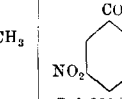
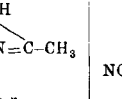
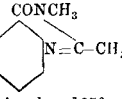
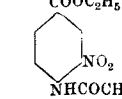
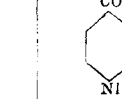
6. Salkowsky, Ann. Chem. 163, 48.

Anmerk.: Die mit Zahlen bezeichneten Körper sind schon dargestellt worden. — Die Körper ohne Zahlen sind neu (ausschliesslich der Ammonsalze). — * Temperatur der Einwirkung.

Abkömmlinge der Benzoësäure.

Einwirk. von alkoh. NH_3 auf die Nitroamidobenzoësäureäthylester	Einwirk. von wässr. NH_3 auf die Nitroamidobenzoësäureäthylester	Einwirk. von Methylamin auf die Nitrooxybenzoësäurediäther bei 130°	Einwirk. von Methylamin auf die Nitrooxybenzoësäurediäther bei 170°	Nitromethylamidobenzoësäuren
 (bis 180°) (Keine Amidbild.)	 (bis 170°)	 Schmelzp. 103°	 Schmelzp. 204°	 Schmelzp. 259°
 (bis 180°) (Kein Amid)	 (bei 170°) Schmelzp. 226°	 Schmelzp. 100°	 (Kein Methylamid)	 Schmelzp. 295°
 Schmelzp. 184°	 Fehlt wegen Mangels an Substanz	 Schmelzp. 194°	 Schmelzp. 194°	 Schmelzp. 268°

(Fortsetzung.)

Nitroacetylamidobenzoësäureäthylester	Einwirkung von alkoh. NH_3 auf die Nitroacetylamidoester	Einwirkung von Methylamin auf die Nitroacetylamidoester	Nitroacetylmethylamidoester u. Einwirk. von NH_3 auf dieselben
 Schmelzp. 153°	 Bei 280° Bräunung	 Schmelzp. 165°	 Schmelzp. 66° Durch NH_3 wird Acetyl abgespalten
 Schmelzp. $95^\circ-96^\circ$	 Abspaltung des Acetyls	—	—

(Eine Ausnahme bildet der (v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäure-diäthyläther, bei diesem werden beide Aethoxyle durch Ammonium ersetzt.)

Methylamin wirkt leichter als Ammoniak ein. Dies ist bei sämmtlichen Versuchen übereinstimmend der Fall. Ist das Aethoxyl am Kern gegen Amid ausgetauscht, so wird auch das des Carboxäthyls leichter durch Amid ersetzt.

In die Amidgruppe eingeführte Säurereste, z. B. Acetyl, bewirken im Allgemeinen keine leichtere Ersetzbarkeit des Aethoxyls gegen Amid. Das Acetyl wird in zwei Fällen durch das Ammoniak aus dem Amid wieder herausgenommen. Bei der Behandlung des (a-)m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäurediäthyläthers mit Ammoniak entsteht unter Wasserabspaltung und Ringschliessung das (a-)m-Nitroanhydro-o-acetylamidobenzamid seu (a-)m-Nitro- β -Methyl- δ -Oxychinazolin.

Leipzig, im Februar 1891.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

LXXXVI. Ueber Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- u. Nitroazo-, resp. Nitronitrosoazo-p-chlorphenylhydrazin und deren Derivate;

von

C. Willgerodt und A. Böhm.

I. p-Chlorphenylhydrazin.

Das p-Chlorphenylhydrazin wurde zuerst von Elsinghorst¹⁾ dargestellt. Da wir dasselbe für nachstehende Arbeit in grösseren Mengen gebrauchten, so liessen wir es in der Fabrik chemischer Produkte von Dr. Carl Richter in Freiburg i. B. folgendermassen bereiten: 270 Grm. p-Chloranilin wurden in 4000 Grm. conc. Salzsäure (spec. Gew. 1,12) gelöst und diese mit Eis stark gekühlte Lösung wurde mit 170 Grm. Natriumnitrit (techn.), gelöst in 1000 Grm. Wasser, versetzt. Während des Diazotirens stieg die Temperatur nicht über 0°. In die salzsaure Lösung des entstandenen Diazochlorbenzol-

¹⁾ Inaug.-Dissert. Erlangen 1884.