

kolben dermaßen ausgeführt, daß die berechnete Menge (50 ccm) Normalkalilauge tropfenweise zugesetzt wurde. Jeder Tropfen erzeugte eine Trübung, die alsbald wieder verschwand. Es wurde dann im Wasserbade erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Das entwickelte Methylmercaptan verflüssigte sich zum großen Teil in einer mit Eis gekühlten Vorlage und wurde zum anderen Teil in einer mit Quecksilbercyanidlösung beschickten Vorlage als Methylmercaptid gefällt. Schließlich wurde auch der verflüssigte Teil in diese Vorlage übergetrieben und der Niederschlag nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol umkrystallisiert.

0.2480 g Sbst.: 0.1978 g HgS. — 0.2480 g Sbst.: 0.3995 g BaSO₄.

C₂H₆S₂Hg. Ber. Hg 68.0, S 21.8.

Gef. » 68.5, » 22.1.

Die im Fraktionierkolben verbliebene alkalische Flüssigkeit schied beim Sättigen mit Kaliumcarbonat ein dickes, violettes Öl ab; dieses wurde nach längerem Stehen abgehoben und die wäßrige Flüssigkeit mehrmals mit Benzol extrahiert. Die Benzollösung wurde mit dem Öl vereinigt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und fraktioniert. Nach dem Abdampfen des Benzols blieben 4 g eines braunen Öls von hohem Siedepunkt, welches bis zum letzten Tropfen unter 205° überging, die Hauptmenge zwischen 198° und 202°

0.1408 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 747.5 mm).

C₅H₉ON. Ber. N 14.14. Gef. N 14.17.

Das Öl stimmte in allen Eigenschaften mit dem aus Pyrrolidonkalium erhaltenen Methyl-pyrrolidon¹⁾ überein und lieferte bei der Barytspaltung Methylaminobuttersäure vom Schmp. 145°.

383. Frédéric Reverdin: Nitrierung einiger Derivate des *p*-Amino-phenols.

[Fortsetzung unter Mitwirkung von Fritz Dinner.]

(Eingegangen am 31. Mai 1907.)

Um die früher schon von dem einen von uns und verschiedenen Mitarbeitern über den nämlichen Gegenstand veröffentlichten Untersuchungen²⁾ weiter fortzusetzen, haben wir unter wechselnden Bedingungen die Nitrierung von Derivaten des *p*-Aminophenols, die an der Hydroxylgruppe den Acetyl- oder Benzoylrest und an der Aminogruppe den Toluolsulfonylrest enthalten und umgekehrt, studiert.

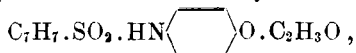
Wir haben diese Derivate, von denen, soviel wir wissen, nur eins bekannt ist, nach den folgenden Verfahren dargestellt.

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte **37**, 4452 [1904]; **38**, 1593 [1905]; **39**, 125, 2697 und 3793 [1906].

Das

1-*O*-Acetyl-4-*N*-toluolsulfonyl-aminophenol,



wurde dargestellt, indem wir bei Wasserbadtemperatur das *N*-Toluolsulfonyl-aminophenol von Ullmann und Tröger¹⁾ mit Essigsäureanhydrid acetylierten.

Der erhaltene Körper wurde durch wiederholtes Krystallisieren aus Essigsäure und verdünntem Alkohol in Gegenwart von Tierkohle rein erhalten. Er bildet leicht rosa gefärbte Blättchen vom Schmp. 138—139°, die sich fettig anfühlen.

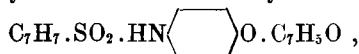
0.185 g Sbst.: 7.95 ccm N (12°, 736 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{SN}$. Ber. N 4.59. Gef. N 4.88.

Dieser Körper ist in der Kälte in Natriumcarbonat unlöslich, löst sich aber darin in der Wärme auf, indem Verseifung eintritt; er ist schon in der Kälte in verdünnter Natronlauge, die ihn ebenfalls sofort verseift, löslich. Der Körper läßt sich ferner auf dem Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure verseifen; er ist in der Kälte leicht löslich in Eisessig und in Alkohol; aus diesen Lösungen kann er mit Wasser wieder ausgefällt werden.

Das

1-*O*-Benzoyl-4-*N*-toluolsulfonyl-aminophenol²⁾,



wurde dargestellt, indem wir auf das in einem kleinen Überschuß von verdünnter Natronlauge aufgelöste *N*-Toluolsulfonyl-aminophenol Benzoylchlorid einwirken ließen.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **51**, 438 [1893].

²⁾ In einer früher veröffentlichten Abhandlung haben wir das *O*-Benzoyl-*N*-acetylaminophenol mit dem Schmp. 171° beschrieben; seither haben wir Kenntnis erhalten von den Untersuchungen von Bishop Tingle und Williams, welche kurz nach unserer ersten Veröffentlichung^{*)} in Amerika erschienen sind^{**)}; in der betreffenden Mitteilung ist dieselbe Verbindung mit dem Schmp. 166.5° beschrieben.

Die Untersuchung der beiden Produkte, die wir gegenseitig ausgetauscht haben, hat einerseits Tingle und Williams, andererseits mir erlaubt zu konstatieren, daß die Verbindungen vollkommen identisch sind.

Die Verschiedenheit der angegebenen Schmelzpunkte stammt ohne Zweifel von den Thermometern oder von der Art der Ablesung.

^{*)} Archives des Sc. Phys. et Nat. Genève **22**, 449 [1906].

^{**)} Amer. Chem. Journ. **37**, 52 [1907].

Der nach einiger Zeit sich bildende Niederschlag wurde gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, dann wurde er mit Eisessig bei Gegenwart von Tierkohle gekocht und in die Lösung nach dem Filtrieren Wasser gegossen. Dann wurde wieder gekocht, bis eine Lösung entstand, welche den gesuchten Körper in Form von Nadelchen vom Schmp. 170° ausschied.

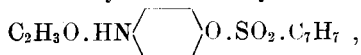
0.208 g Subst.: 7.1 ccm N (12°, 737 mm).

$C_{20}H_{17}O_4SN$. Ber. N 3.82. Gef. N 3.92.

Dieser Körper ist löslich in Alkohol, Eisessig, heißem Benzol, weniger in kaltem, schwer in Ligroin. Er ist löslich in der Wärme in Natronlauge, indem Verseifung eintritt unter Bildung von *N*-Toluolsulfonyl-aminophenol, unlöslich in Natriumcarbonatlösung. Konzentrierte Schwefelsäure verseift ihn nicht in der Kälte.

Das

1-*O*-Toluolsulfonyl-4-*N*-acetyl-aminophenol,



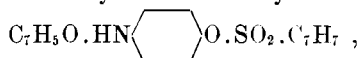
ist schon von Bamberger und Rising¹⁾ dargestellt worden, indem sie 1-*O*-Toluolsulfonyl-aminophenol acetylierten.

Wir haben es erhalten, indem wir umgekehrt *p*-Toluolsulfochlorid auf *N*-Acetyl-4-aminophenol in Gegenwart von Natriumcarbonat einwirken ließen und die Reaktionsmasse einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmten.

Der gebildete Körper erwies sich als identisch mit demjenigen, der schon von Bamberger und Rising beschrieben worden ist. Er bildet Nadeln vom Schmp. 146°, ist unlöslich in Natriumcarbonatlösung, sowie in verdünnter Natronlauge und wird in der Kälte von konzentrierter Schwefelsäure nicht verseift.

Das

1-*O*-Toluolsulfonyl-4-*N*-benzoylamino-phenol,



erhielten wir durch Einwirkung von *p*-Toluolsulfochlorid auf Benzoyl-*p*-aminophenol bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart eines kleinen Überschusses von verdünnter Natronlauge.

Das Reaktionsprodukt bildete sich in Form eines weißen Niederschlages, der filtriert und mit Wasser gewaschen wurde. Er wurde zur Reinigung mit Alkohol, in dem er sehr schwer löslich ist, behandelt und in der Kälte filtriert.

¹⁾ Diese Berichte **34**, 237 [1901].

Der in Alkohol unlösliche Teil wurde aus wenig Eisessig umkrystallisiert.

Der gereinigte Körper bildet weiße Nadeln vom Schmp. 218°.

0.23 g Sbst.: 8.1 ccm N (13°, 721 mm).

$C_{20}H_{17}O_4SN$. Ber. N 3.82. Gef. N 3.94.

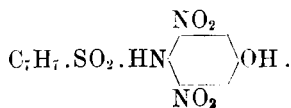
Dieser Körper ist ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in der Wärme in Eisessig, weniger in der Kälte, schwer löslich in Ligroin, ebenso in Benzol. Er ist unlöslich in Natriumcarbonat und in verdünnter Natronlauge in der Kälte; kalte konzentrierte Schwefelsäure bewirkt keine Verseifung.

Diese vier Verbindungen wurden nun vergleichsweise der Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen unterworfen, worüber wir jetzt berichten werden.

Nitrierung des 1-O-Acetyl-4-N-toluolsulfonyl-amino-phenols vom Schmp. 138—139°.

Dieses Produkt wurde nitriert, indem wir 5 g desselben in 25 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 bei 0° bis —10° nach und nach eintrugen. Nachdem alles zugegeben war, ließ man die Temperatur auf 0° steigen und goß dann die Reaktionsmasse in Eiswasser. Man kann auch ohne Schaden die Temperatur vor dem Ausgießen einige Grade über Null steigen lassen, aber es wurde bemerkt, daß in jedem Fall von 15° an eine Gasentwicklung stattfindet und eine Zersetzung beginnt. Der Niederschlag wurde nach dem Filtrieren und Waschen wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, bis Konstanz der Schmelzpunkte erreicht war.

Das so erhaltene Produkt ist in der Kälte löslich in Natronlauge und löst sich nach kurzer Zeit auch in einer kalten Natriumcarbonatlösung vollständig auf; es ist also an der Hydroxylgruppe verseift und entspricht, wie aus unseren Beobachtungen ersichtlich ist, einem Dinitro-toluolsulfonyl-aminophenol von der Formel:



Der gereinigte Körper krystallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 157—158°.

0.1908 g Sbst.: 20.3 ccm N (16°, 741 mm).

$C_{13}H_{11}O_7SN_3$. Ber. N 11.83. Gef. N 12.02.

Dieser Körper ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol, weniger in der Kälte; er ist löslich in Essigsäure, nicht sehr löslich in Benzol, schwer in Ligroin.

Wird er ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, so liefert er das Dinitro-aminophenol vom Schmp. 231°, das schon bekannt ist und folgende Konstitution besitzt: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2) = 1:3:5:4$. Nach unseren früheren Untersuchungen ist es sehr wahrscheinlich, daß wegen der Stellung der Nitrogruppen die Verseifung erst nach der Nitrierung stattfand; wenn das nicht so wäre, so würden die Nitrogruppen sich in der Stellung 2,6 befinden.

Wenn man übrigens unter gleichen Bedingungen das *N*-4-Toluolsulfonyl-aminophenol der Nitrierung unterwirft, so tritt während der Reaktion so leicht Zersetzung ein, daß man sich kaum denken kann, daß die Nitrierung nach der Verseifung stattgefunden hätte.

Wir haben auch, allerdings ohne Erfolg, das 1-*O*-Acetyl-4-*N*-toluolsulfonyl-aminophenol mittels einer Mischsäure zu nitrieren versucht, die schon in früheren Versuchen angewandt wurde und sich aus 45 % Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.4 und 55 % konzentrierter Schwefelsäure zusammensetzte.

Selbst wenn man 2 g dieses Körpers in der Kälte in 20 ccm Schwefelsäure auflöste und zu dieser Lösung bei -10° nach und nach 2.5 ccm Mischsäure zugab, so entstand doch eine Gasentwicklung, sobald alle Säure zugegeben war, und es trat beim Eingießen der Reaktionsmasse in Eiswasser Zersetzung ein. Trotzdem wir einige Versuche gemacht haben, indem wir bald die Temperatur variieren ließen, bald die Menge Schwefelsäure, zersetzte sich das erhaltene Produkt immer wieder, so daß wir darauf verzichteten, diese Methode näher zu prüfen.

Durch Einwirkung von obiger Mischung auf 1-*O*-Acetyl-4-*N*-toluolsulfonyl-aminophenol, das in Essigsäureanhydrid aufgelöst war (für 3.2 g des Produktes wurden angewendet 16 ccm Essigsäureanhydrid und 4 ccm der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure) bei einer Temperatur von unter 0° , erhielten wir ein in kalter Natriumcarbonatlösung unlösliches Produkt.

Aus diesem gewannen wir eine nicht nitrierte Substanz, die aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 145–146° krystallisierte und 4.81 % Stickstoff enthielt; über deren Natur sind wir aber noch nicht im reinen.

Die in der Mutterlauge der Krystallisation enthaltene Substanz gab nach der Verseifung mit Schwefelsäure Dinitro-aminophenol ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2:\text{NH}_2 = 1:3:5:4$) begleitet von einer kleinen Menge Mononitro-aminophenol ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NH}_2 = 1:3:4$).

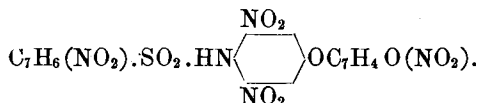
Als wir bei dieser Operation Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 anwandten statt Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 und einen Überschuß der Mischsäure (6 ccm), konnten wir keine krystallinische Substanz aus der Reaktionsmasse gewinnen; das ebenfalls in kalter Natriumcarbonatlösung unlösliche Produkt, welches direkt verseift

wurde, ergab eine Mischung, die hauptsächlich Dinitro-aminophenol enthielt und nur eine kleine Menge Mononitro-aminophenol.

Nitrierung des 1-*O*-Benzoyl-4-*N*-toluolsulfonyl-amino-phenols vom Schmp. 170°.

Wenn man diese Verbindung unter denselben Bedingungen wie das entsprechende Acetylderivat mit Salpetersäure allein nitriert, so erhält man eine Substanz, die am Hydroxyl nicht verseift ist; sie ist in der Kälte in Natriumcarbonatlösung und verdünnter Natronlauge unlöslich, löst sich aber darin in der Wärme mit roter Färbung auf; sie ist wenig löslich in Benzol, löslich in Aceton und heißem Toluol, ebenso in heißer Essigsäure, woraus sie beim Erkalten ausfällt; sie krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, leicht gelblich gefärbten Nadeln, welche sich beim Trocknen auf dem Wasserbad in ein gelbliches Pulver vom Schmp. 189—190° verwandeln.

Dieses Produkt gibt bei der Verseifung mit Schwefelsäure Dinitro-aminophenol ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2:\text{NH}_2 = 1:3:5:4$), und da es andererseits nach dem Resultat der Analyse einem Tetranitroderivat entspricht, so kommt ihm ohne Zweifel folgende Formel zu:



0.1146 g Subst.: 13.8 ccm N (13°, 714 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_{12}\text{SN}_5$. Ber. N 12.79. Gef. N 13.29.

Die Versuche mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure ergaben dasselbe negative Resultat wie bei dem entsprechenden Acetylderivat.

Die Nitrierung mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, wobei Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 oder 1.52 verwendet wurde, verlief im ersten Fall unvollständig.

Aber der Teil des Produktes, der nitriert worden war, lieferte bei der Verseifung als Derivat des *p*-Aminophenols nur das Mononitroderivat ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NH}_2 = 1:3:4$).

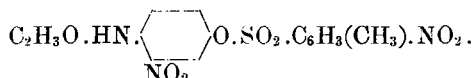
Auch im zweiten Fall ergab die Reaktion, obgleich sie heftig verlief und Vorsicht verlangte, ein Produkt, welches bei der Verseifung nur Mononitro-aminophenol lieferte.

Nitrierung des 1-*O*-Toluolsulfonyl-4-*N*-acetyl-amino-phenols vom Schmp. 146°.

Als wir dieses Derivat wie die vorhergehenden mit Salpetersäure allein und auch mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpeter-

säure (D. 1.4) nitrierten, erhielten wir ein in der Kälte in Natriumcarbonatlösung unlösliches Produkt, das in der Wärme in verdünnter Natronlauge mit starker violettroter Färbung löslich war. Diese Substanz ist sehr löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem, löslich in Essigsäure und Benzol, unlöslich in Ligroin; sie krystallisiert aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 146°.

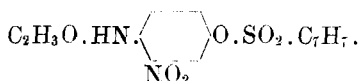
Dieses Produkt entspricht, wie die Resultate der Analyse und die Prüfung der mit Schwefelsäure gebildeten Verseifungsprodukte zeigen (Mononitroaminophenol, $\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NH}_2 = 1:3:4$, und Nitrotoluol-*p*-sulfosäure), einem Dinitroderivat, das eine Nitrogruppe im Kern enthält und die zweite Nitrogruppe im Sulfotoluolrest. Es besitzt also die Formel:



0.2036 g Sbst.: 19 ccm N (15°, 728 mm). — 0.2382 g Sbst.: 23.6 ccm N (17°, 715 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_3\text{S}$. Ber. N 10.63. Gef. N 10.41, 10.75.

Bei der Nitrierung der in Essigsäureanhydrid gelösten Substanz mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure (D. 1.4) erhielt man auch eine im Kern mononitrierte Verbindung, die aber keine Nitrogruppe in dem Sulfotoluolrest enthielt; dieses Produkt krystallisierte aus Alkohol in schwach gelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 134°. Es ist in der Kälte in Natriumcarbonatlösung unlöslich, ebenso in verdünnter Natronlauge, löst sich aber in dieser in der Wärme. Bei der Verseifung mit Schwefelsäure lieferte es Mononitro-amino-phenol und entspricht folglich der Formel:



0.1315 g Sbst.: 9.7 ccm N (9°, 720 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$. Ber. N 8.0. Gef. N 8.35.

Die Mutterlaugen der Krystallisation ergaben nur eine kleine Menge von Produkten, welche, der Verseifung unterworfen, neben Mononitro-amino-phenol nur wenig Dinitroderivat lieferten.

Indem wir endlich in der Säuremischung die Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 durch eine solche vom spez. Gew. 1.52 ersetzten und mit einem Überschuß operierten, erhielten wir ein Reaktionsprodukt, das, direkt der Verseifung unterworfen, hauptsächlich Mononitro-amino-phenol und nur Spuren eines Dinitroderivats lieferte.

Wenn man indessen, nach der in der Kälte erfolgten Zugabe der Schwefelsäure und Salpetersäure, die Temperatur des Gemisches bis ungefähr auf 20° steigen ließ, so fand man in dem Reaktionsprodukte

nach der Verseifung ein größeres Verhältnis des Dinitroderivats als im vorhergehenden Falle.

E. Delétra hat auf unsere Bitte 1-*O*-Toluolsulfonyl-4-*N*-acetylaminophenol mit Acetylnitrat im Überschuß in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei einer Temperatur von $+5^{\circ}$ bis $+10^{\circ}$ nitriert. Es bildet sich in diesem Falle trotz der sehr aktiven Eigenschaften dieses neuen nitrierenden Agens, welches Amé Pictet und E. Khotinsky entdeckt haben, das oben beschriebene Mononitroderivat vom Schmp. 134° ohne eine Spur des Dinitroderivats.

Als man das Produkt vom Schmp. 146° , von dem früher die Rede war und das eine Nitrogruppe im Toluolsulfonylrest und eine andere im Kern enthält, von neuem bei Zimmertemperatur mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.52 behandelte, gelang es nur mit Mühe, in einem kleinen Teil dieser Verbindung eine zweite Nitrogruppe in den Kern einzuführen; der größte Teil der Substanz erlitt keine Veränderung.

Nitrierung des 1-*O*-Toluolsulfonyl-4-*N*-benzoyl-aminophenols vom Schmp. 218° .

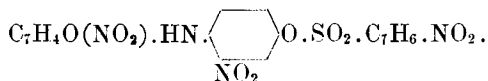
Bei der Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 unter den gewöhnlichen Bedingungen auf 1-*O*-Toluolsulfonyl-4-*N*-benzoylaminophenol erhält man ein in Natriumcarbonatlösung und in Natronlauge in der Kälte unlösliches Produkt, welches sich aber in der Wärme in dieser mit roter Färbung löste. Diese Substanz fällt aus Essigsäure aus, krystallisiert aber schlecht, ist schwer löslich in Alkohol und Ligroin, löslich in Aceton und Toluol, ziemlich löslich in Benzol, schmilzt nicht glatt bei ungefähr 145 — 150° .

Das Resultat der Analyse und die Untersuchung der durch die Verseifung mit Schwefelsäure erhaltenen Produkte (Mononitroaminophenol, $\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NH}_2 = 1:3:4$, Nitrotoluolsulfonsäure und *m*-Nitrobenzoesäure) beweisen, daß man es mit einem Trinitroderivat zu tun hat; dieses enthält im Kern nur eine Nitrogruppe, während die beiden anderen in den Toluolsulfonylrest und Benzoylrest eingetreten waren.

0.224 g Sbst.: 22.9 g N (15° , 728 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}$. Ber. N 11.19. Gef. N 11.41.

Die in Frage kommende Verbindung entspricht also der Formel:



Bei der Verseifung des bei der Reindarstellung aus den Mutterlaugen gewonnenen Produktes fand man nur Spuren eines Dinitroderivats und hauptsächlich Mononitroderivat.

Bei der Nitrierung mit der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure erhielten wir dasselbe Produkt.

Die Nitrierung mittels eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 oder 1.52 war dagegen eine sehr unvollständige. Ein erheblicher Teil des Produkts blieb unangegriffen, wahrscheinlich infolge der Tatsache, daß es in Essigsäureanhydrid sehr wenig löslich ist, und der geringe Teil des Produktes, der nitriert worden war, konnte nach der Prüfung des Verseifungsproduktes mit der Substanz identifiziert werden, welche wir sowohl mit Salpetersäure allein, als auch mit der Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten hatten.

Man versuchte auch, mit Acetylnitrat in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu nitrieren. Es zeigte sich aber, daß dieses nitrierende Agens in diesem Fall in der Kälte nicht besser als die Säuremischung in Gegenwart von Essigsäureanhydrid reagierte. Bei Wasserbadtemperatur dagegen bildete sich ein Körper, der, der Verseifung unterworfen, ein Gemisch von Mono- und Dinitro-aminophenol ergab.

Endlich bildete sich auch eine kleine Menge eines im Kern zweifach nitrierten Derivats, wenn man den dreifach nitrierten Körper vom Schmp. 145—150°, von dem schon die Rede war, der Nitrierung mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 unterwarf, wobei man die Temperatur bis 25° steigen ließ.

Die charakteristischen Färbungen, welche die verdünnte Natronlauge mit dem Mononitroaminophenol ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NH}_2 = 1:3:4$) und dem Dinitroaminophenol ($\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2:\text{NH}_2 = 1:3:5:4$) gibt, wurden in den Versuchen, von denen wir soeben gesprochen haben, mit Vorteil benutzt, um in dem Verseifungsprodukt die Anwesenheit der einen oder anderen oder beider dieser Verbindungen erkennen zu lassen. In der Tat gibt das Mononitroaminophenol mit verdünnter Natronlauge eine violettrote Färbung, die selbst nach dem Erwärmen fortbesteht, während das Dinitroaminophenol eine Pensée-Färbung gibt, die in der Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme schneller verschwindet.

Es ist also leicht zu erkennen, indem man die gefärbten Lösungen sofort und nach einiger Zeit, in der Kälte und in der Wärme beobachtet, ob man es mit einem Mononitroderivat oder Dinitroderivat oder einem Gemisch beider zu tun hat.

Durch Beobachtung von Lösungstypen von bekanntem Gehalt kann man sogar annähernd die verhältnismäßigen Mengen beider Verbindungen in einem Gemisch schätzen.

Aus den Versuchen, von denen wir soeben gesprochen haben, und denjenigen, welche wir schon über den nämlichen Gegenstand veröffentlicht haben, geht hervor, daß, wenn in dem *p*-Aminophenol die Hydroxyl- und die Aminogruppe die Acetyl-, Benzoyl- oder Toluolsulfonylgruppen enthalten (zwei ähnliche oder zwei verschiedene Gruppen

in dem Molekül), je nach der Natur der substituierenden Radikale, die an die Hydroxyl- oder Aminogruppe gebunden sind, durch Nitrierung eine oder zwei Nitrogruppen in den Kern eintreten. Unter den studierten Bedingungen treten die Nitrogruppen immer in die *o*-Stellung in bezug auf die Aminogruppe ein, freilich unter der Voraussetzung, daß die verwendeten Agenzien nicht eine Verseifung an der Hydroxylgruppe hervorgerufen haben, bevor die Salpetersäure reagiert hat.

Ob eine oder zwei Nitrogruppen in den Kern eintreten, scheint mehr von der Natur des an die Aminogruppe gebundenen Restes abhängig zu sein als von den Bedingungen, unter welchen die Nitrierung ausgeführt wurde.

In dem Fall, wo eines der Wasserstoffatome der Aminogruppe durch Acetyl oder Benzoyl substituiert ist, tritt, welches auch das Nitrierungsverfahren sei, leicht und direkt nur eine Nitrogruppe ein.

Es tritt auch meistens eine Nitrogruppe in die Reste Benzoyl und Toluolsulfonyl ein.

Die verschiedenen Nitrierungsmethoden, die wir studiert haben, ergaben im allgemeinen ähnliche Resultate, indessen beobachtete man bei der Nitrierung in Gegenwart von Essigsäureanhydrid in einigen besonderen Fällen die Bildung von Körpern, die noch nicht untersucht sind und die sich von den gewöhnlichen Nitroderivaten unterscheiden.

Wir haben die Absicht, diese Untersuchungen noch mit anderen Derivaten des *p*-Aminophenols weiter zu verfolgen, um, wenn möglich, durch das Studium dieses besonderen Falles zu der noch ziemlich unvollkommenen Kenntnis der Nitrierung etwas beizutragen.

Anhang. In den mit Bucky ausgeführten Untersuchungen über die Nitrierung von Derivaten des *p*-Aminophenols und im besonderen der *p*-Acetamino-phenoxyessigsäure, die wir früher veröffentlicht haben¹⁾, sprachen wir von zwei jodierten Produkten. Wir hatten diese erhalten durch Zersetzung des Diazoderivats der Dinitro-aminophenoxyessigsäure, $C_6H_2(O.CH_2.COOH).(NO_2).(NO_2).(NH_2)(1:2:5:4)$, und waren über deren Natur damals noch nicht im klaren; neue Jodbestimmungen haben uns nunmehr gezeigt, daß ein Irrtum in den gegebenen Resultaten vorgekommen ist; das jodierte Produkt²⁾ vom Schmp. 114—115° enthält in Wirklichkeit 40.79 % Jod anstatt der früher angegebenen Menge und entspricht also einem Dinitro-jod-phenol, $C_6H_2(OH).(NO_2).(NO_2).J(1:2:5:4)$, das zweite Produkt vom Schmp. 201—202° enthält 34.96 % Jod und entspricht der Dinitro-jod-phenoxyessigsäure, $C_6H_2(O.CH_2.COOH).(NO_2).(NO_2).J(1:2:5:4)$.

Genf. Universitätslaboratorium. Mai 1907.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2679 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 2684 [1906].