

227. H. Hübner und P. F. Roos: Ueber isomere Bromtoluidine.

Um das flüssige sogenannte Orthobromtoluol genauer zu kennzeichnen und um zu untersuchen, ob es nur eine Nitroverbindung oder Amidoverbindung bildet, ebenso wie es nur eine Orthobromtoluolsulfosäure liefert, wurde das möglichst gereinigte Orthobromtoluol (aus Toluol und Brom) nitriert und dann amidirt.

Da dies Orthobromtoluol stets etwas Parabromtoluol gelöst enthält, so mussten wir darauf gefasst sein neben der Orthobromamidoverbindung die beiden Parabromamidverbindungen zu erhalten. Wir stellten diese Verbindungen daher noch einmal zur Vergleichung dar, da ihre Salze wenig untersucht sind. Bei dieser Gelegenheit haben wir die Beobachtungen von Wroblevsky¹⁾ nicht in allen Punkten bestätigen können.

Wird reines Parabromtoluol (Schmelzp. 28°) mit starker Salpetersäure unter Kühlung mit kaltem Wasser nitriert, so entsteht ein Gemisch von Nitroverbindungen, das in einer Kältemischung von etwa — 20° C. ganz erstarrt zu einer ganz dichten festen Masse, die keine eingeschlossene Flüssigkeit zu enthalten scheint. Nimmt man die Masse aus der Kältemischung, so schmilzt nur ein Theil der Krystalle. Wird dann die feste Masse gut mit Papier abgepresst, so bleibt ein Theil ungeschmolzen. Aus Alkohol krystallisirt zeigt dieser Theil alle Eigenschaften, die Beilstein²⁾ von dem einen Parabromnitrotoluol angiebt (Schmelzp. 45.5°).

Das leicht schmelzbare, in die Papiere eingesogene, noch stark mit der bei 45.5° schmelzenden Verbindung verunreinigte Bromnitrotoluol wurde mit Wasserdämpfen von dem Papier abgetrieben und amidirt.

1) Die bei 45.5° schmelzende Parabromnitroverbindung gab amidirt mit Zinn und Salzsäure ein α -Parabromtoluidin in farblosen Nadeln, die bei 32° schmelzen. Diese Verbindung ist früher schon von dem einen von uns gemeinsam mit Wallach dargestellt und der Schmelzpunkt bei 31° beobachtet worden. Beilstein giebt ihn zu 30°; Körner zu 27°³⁾ und Wroblevsky zu — 2° an.

Salze des bei 31° schmelzenden α -Parabromtoluidins.

1) α C₆H₃.CH₃.Br.NH₂.HCl, grosse, rhombische, sechsseitige Tafeln, nur im Licht etwas zersetzlich.

2) α C₆H₃.CH₃.Br.NH₂HNO₃, oft 2—3 Zoll lange, durchsichtige, leicht blassrothe, rhombische Tafeln. 1 Th. Salz löst sich

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1870, 166.

²⁾ Ann. Chem. 158, 340.

³⁾ Zeitschrift für Chemie 1869, 636.

bei 11.5° in 120.91 Th. (?) Wasser. Bei den Löslichkeitsbestimmungen wurde das Wasser nur durch Verdunstung über Schwefelsäure entfernt.

3) α (C₆H₃ . CH₃ . Br . NH₂ . HO)₂ SO₂, farblose, schwerlösliche Blätter.

Der leichtschmelzende Theil der Nitroverbindungen aus dem Parabromtoluol (Schmelzp. 28°) giebt amidirt beim Destilliren mit Wasser als zuerst übergehendes Oel die bei 32° schmelzende eben beschriebene Base. Dann folgt ein bei 75° schmelzendes β -Parabromtoluidin (Wroblewsky 67°)¹.

Aus dem flüssigen Antheil des aus Toluol und Brom bereiteten Bromtoluols wurden durch Nitrirung, Amidirung und Salzbildung folgende drei Bromtoluidine gebildet.

1) α C₆H₃ . CH₃ . Br . NH₂ . HCl. Dies Salz schied sich in kleinster Menge aus den letzten Mutterlaugen der gemischten Bromtoluidine in grossen, derben, rechtwinkligen (?) Tafeln ab. 1 Th. braucht zur Lösung bei 16°: 59.17 Th. Wasser.

2) α C₆H₃ . CH₃ . Br . NH₂ . H . NO₃. Dies Salz wurde wie das salzsaure gewonnen, es bildet grosse, rhombische Tafeln. 1 Th. des Salzes braucht bei 13°: 185.18 Th. Wasser.

3) α (C₆H₃ . CH₃ . Br . NH₂ HO)₂ SO₂ farblose Blätter.

Aus dem salpetersauren Salz wurde die freie Base α -Bromtoluidin abgeschieden, sie schmolz bei 32°.

1) β C₆H₃ . CH₃ . Br . NH₂ HCl. Dies Salz scheidet sich aus den nicht zu stark eingedampften Mutterlaugen in langen Nadeln ab, die man getrocknet leicht von anhaftenden Blättchen und Tafeln befreien kann. Das Salz ist sehr schwer löslich in Salzsäure. 1 Th. Salz braucht zur Lösung bei 16° 10.54 Th. Wasser.

2) β C₆H₃ . CH₃ . Br . NH₂ H . NO₃. Aus der freien Base des salzsauren Salzes dargestellt, bildet es derbe Nadeln, schnell krystallisirt kleine rhombische Tafeln. 1 Th. des Salzes löst sich bei 16° in 31.08 Th. Wasser.

3) β (C₆H₃ . CH₃ . Br . NH₂ HO)₂ SO₂. Aus dem salzsauren Salz mit Schwefelsäure dargestellt, bildet es schwerlösliche, farblose, sehr kleine rhombische Tafeln.

Aus dem salpetersauren Salz wurde das freie β -Bromtoluidin abgeschieden; es zeigte den Schmelzpunkt 69—70°, war also noch nicht ganz reine β -Verbindung aus dem krystallisirten Bromtoluol (Schmelzp. 75°).

¹) Zeitschrift für Chemie 1870, 166.

Neben diesen Salzen der in geringer Menge auftretenden Bromtoluidine aus dem krystallisirten Bromtoluol wurde in grösster Menge, aber schwierig von den anderen Salzen zu trennen, ein Salz einer dritten Base erhalten, die sich demnach von dem flüssigen Orthobromtoluol ableitet.

1) γ $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HCl$. Dies Salz krystallisirt zuerst aus dem Gemisch der Salze aus, da es in grösster Menge vorhanden ist. Es ist aber löslicher als das α -Salz. Es bildet farblose rhombische Täfelchen.

1) 1 Th. Salz löst sich in 32.70 Th. Wasser bei 14—15°.

2) 1 Th. - - - - 31.84 Th. - - 16.5°.

2) γ $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot H \cdot NO_3$. Dies Salz wurde aus dem salzsauren Salz dargestellt und bildet kleine rhombische Tafeln.

1) 1 Th. Salz löst sich in 82.64 Th. Wasser bei 17°.

2) 1 Th. - - - - 79.36 Th. - - 19°.

3) γ $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Br \cdot NH_2 \cdot HO)_2 SO^2$. Das Salz wurde auch aus dem salzsauren Salz dargestellt und bildet zu dichten weissen Halbkugeln vereinigte zarte Nadeln. Das Salz ist sehr unlöslich in Wasser.

Aus den Salzen wurde das γ -(Ortho-)Bromtoluidin als eine bei 0° nicht erstarrende Flüssigkeit abgeschieden; ob wir diese Verbindung schon ganz rein gehabt haben, müssen andere Versuche entscheiden. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen, soweit man bisher beobachten kann, mit den Eigenschaften der von Wroblevsky als Metabromorthotoluidin¹⁾ bezeichneten Base überein. Von dem flüssigen Orthobromtoluol scheint sich nach diesen Versuchen nur eine Nitroverbindung abzuleiten.

228. H. Hübner und E. A. Grete: Ueber Metabromtoluol.

Es ist früher gezeigt worden, dass aus dem Parabromtoluol sich zwei Sulfosäuren ableiten lassen, aus dem Orthobromtoluol aber nur eine Sulfosäure. Es kam uns nun darauf an, einen Ueberblick über das Verhalten sämmtlicher Bromtoluole gegen Nordhäuser Schwefelsäure zu erhalten. Nach gehöriger Ausdehnung dieser Untersuchungen wird man von der Anzahl der entstehenden Verbindungen auf die Natur der Ausgangsverbindung zurückschliessen können.

Die Einwirkung von Nordhäuser Schwefelsäure auf Metabromtoluol, aus dem gebromten und acetylirten Paratoluiden (Schmp. 117.5°) erhalten, hat bereits Wroblevsky untersucht (Zeitschrift f. Chem.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1871, 609.