

435. Chichester A. Bell: Ueber die Wirkung reducirender Mittel auf Benzonitrilanilin und Benzonitrotoluidin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer früheren Nummer dieser Berichte ¹⁾ beschrieb ich einen Versuch, durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Benzonitrilanilin die sauerstofffreie Base $\left. \begin{matrix} C_6 H_4'' \\ C_7 H_5''' \\ H \end{matrix} \right\} N_2$ darzustellen,

das Benzolanalogon der Verbindungen, die Hobrecker ²⁾ unter den Namen Aethenyldiamidotoluol und Aethenyldiamidoxylool beschreibt. Dieser Versuch blieb ohne Erfolg: das Nitrilanilin ging einfach in Phenylendiamin über, während die Benzolgruppe unverändert blieb. Ich habe dann den Versuch mit stärkeren Reducionsmitteln wiederholt, aber ohne besseren Erfolg. Benzonitrilanilin wurde durch ein Gemisch von Zinn und Salzsäure schnell reducirt, und ich erhielt ein schön krystallinisches und schwer lösliches Doppelsalz, aus dem die Base in bekannter Weise bereitet wurde. Die Identität mit der früher (durch Schwefelammonium) erhaltenen wurde durch ihren Schmelzpunkt (125° C.) und durch eine Platinbestimmung in ihrem Platinsalz bestätigt.

Berechnet für	Gefunden.
$2 \left(\begin{matrix} C_6 H_4 \\ C_7 H_5 O \\ H_3 \end{matrix} \right) N_2 \cdot HCl \cdot PtCl_4$	
23.77	23.45.

Hobrecker konnte bei seinen Versuchen im Nitroacetanilin die Acetylgruppe nicht reduciren, dies gelang ihm aber beim Nitroacetotoluidin. Schliesslich, da die in den Derivaten der sogenannten Metanitrilanilide enthaltene Benzoylgruppe nicht reducirt werden kann, hielt ich es für rathsam, meine Versuche mit einigen Homologen des Benzonitrilanilins zu wiederholen. Ich habe daher ein Benzonitrotoluidin dargestellt und dies gleichfalls der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff unterworfen.

Benzonitrotoluidin stellt man durch directe Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitrotoluidin (Schmelzpunkt 77.5° C.) dar. Aus der Mischung von Benzonitrotoluidin und chlorwasserstoffsäurem Nitrotoluidin kann letzteres mit kochendem Wasser ausgezogen werden; der Rest wird wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält das Benzonitrotoluidin so in hellgelben, durchsichtigen Prismen, welche sich beim Erwärmen tiefer färben, bei 172° C. schmelzen, und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Es ist unlöslich in

¹⁾ Diese Ber. VII, 497.

²⁾ Diese Ber. V, 920.

Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Es ist eine schwache Base, unlöslich in verdünnten Säuren und in concentrirter Salzsäure. Kalte Schwefelsäure löst sie leicht und lässt sie beim Verdünnen unzersetzt ausfallen. Von sehr concentrirten Säuren wird sie unter Ausscheidung von Benzoësäure zersetzt. Alkoholisches Kali zersetzt sie leicht, wässriges wenig oder gar nicht. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
C	65.62	65.5
H	4.69	4.91.

Die Reduction wurde mit Zinn und Salzsäure genau so und mit demselben Erfolg ausgeführt wie beim Benzonitril. Ein Versuch, sie weiter zu führen, um das Säureradical ($C_7 H_5 O$) zu reduciren, gab als Producte Toluylendiamin und freie Benzoësäure. Benzoyltoluylendiamin ist wie sein Homologos leicht in Aether löslich. Heisses Wasser nimmt es spärlich auf und setzt es beim Erkalten fast vollständig in zarten, farblosen Prismen ab, welche bei $142^{\circ} C.$ schmelzen. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren; heisse Säuren zersetzen es schnell. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	76.33	73.89
H	6.19	6.53.

Unglücklicherweise gewährte die mir zur Verfügung stehende Menge Substanz nach ihrer Darstellung nicht die Garantie völliger Reinheit. —

Hieraus, denke ich, kann man schliessen, dass in den Benzolderivaten des Metanitrilins (Schmelzpunkt 110°) und Metanitrotoluidins (Schmelzpunkt 77.5°) die Säuregruppe nicht reducirt werden kann. In der That müsste die einatomige Gruppe ($C_7 H_5 O$)' beim Reduciren dreiatomig ($C_7 H_5$)'' werden, und daher, in ein Phenyl- oder Toluylendiamin eingesetzt, müsste sie mit beiden Stickstoffatomen vereinigt sein. Dies kann nur geschehen, wenn die beiden Amidogruppen benachbarte Stellungen im Molekül einnehmen, was natürlich nur in einem der drei möglichen Diamine der Fall sein kann.

Hübner und Retschy¹⁾ und kürzlich C. Stover²⁾ haben gezeigt, dass sich bei der Reduction von Benzonitril (aus Nitril vom Schmelzpunkt $146^{\circ} C.$) wirklich eine Base von der

Zusammensetzung $C_{13} H_{10} N_2 = \left. \begin{matrix} C_6 H_4'' \\ C_7 H_5''' \\ H \end{matrix} \right\} N_2$ bildet, welche nach

¹⁾ Diese Ber. VI, 798, 1128.

²⁾ Diese Ber. VII, 1314.

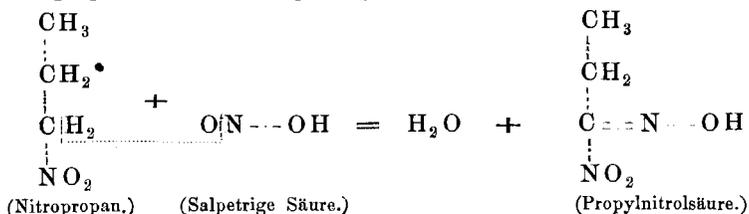
weiterer Betrachtung in dem Fall von zwei isomeren Benzonitrilaniliden unmöglich sein muss, welche Structurformel wir ihnen auch geben wollen.

Steevens' Hospital Laboratory, Dublin.

436. Victor Meyer und J. Locher: Ueber die Pseudonitrole.

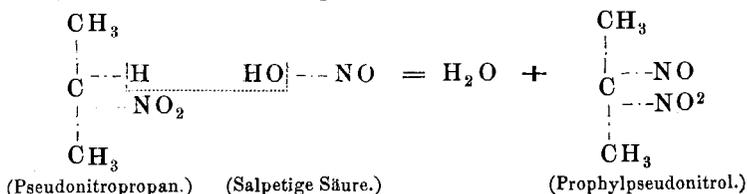
(Eingegangen am 12. Novbr.)

In mehreren, im Laufe des letzten Sommers ausgeführten Arbeiten¹⁾ haben wir gezeigt, dass diejenigen Nitrokohlenwasserstoffe, welche die NO_2 -Gruppe in Verbindung mit CH_2 enthalten, also die primären Nitrokörper, bei Einwirkung der salpetrigen Säure die sogen. Nitrolsäure liefern, deren Entstehung (z. B. für das normale Nitropropan) der Gleichung entspricht:



Alle bisher bekannten primären Nitrokörper, Nitromethan-, Aethan, primäres Nitropropan, primäres Nitrobutan und primäres Nitropentan zeigen diese Reaction, wie theilweise in diesen Berichten mitgetheilt ist, theilweise in einer an die Redaction von Liebig's Annalen eingesandten Abhandlung beschrieben wird²⁾.

Ein ganz verschiedenes Verhalten zeigte der einzige bisher bekannte secundäre Nitrokörper, das Pseudonitropropan. Nach der nämlichen empirischen Gleichung lieferte es einen, von der isomeren Propylnitrolsäure in jeder Beziehung total verschiedenen, von sauren Eigenschaften freien Körper, welchen wir „Propylpseudonitrol“ nannten, und dessen Entstehung man durch die Gleichung:



ausdrücken kann.

¹⁾ Diese Berichte VII, 670, 786, 1137.

²⁾ Es wird daselbst eine frühere, irrthümliche Angabe über das Nitropentan berichtigt und gezeigt werden, dass dieser (aus Gährungsamyljodür bereitete) Nitro-