

eine Base $C_{14}H_{11}N$, deren Platinsalz damals analysirt worden ist. Die Untersuchung dieser Base¹⁾ wird sowohl für sich als mit Beziehung auf die Base $C_{19}H_{13}N$ von hohem Interesse sein und ist bereits begonnen worden.

Die mitgetheilten Versuche sind von Hrn. Dr. Fritz Bender mit hervorragendem Geschick ausgeführt worden.

545. A. Bernthsen: Zur Kenntniss des flüssigen Dinitrotoluols und des daraus sich ableitenden Nitrotoluidins.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 16. December.)

Das flüssige Dinitrotoluol ist bereits von Cunerth²⁾ untersucht worden. Bei der partiellen Reduktion desselben durch Schwefelammonium erhielt er zwei verschiedene Nitrotoluidine. Das eine derselben war das auch aus dem festen Dinitrotoluol (Schmelzpunkt 70.5°) durch Reduktion entstehende, bei 77.5° schmelzende Nitrotoluidin, welchem letzterer Bildungsweise gemäss und wegen seiner Ueberführbarkeit in *o*-Nitrotoluol die Constitution $CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$ zukommt. Das andere Nitrotoluidin war vorher unbekannt; da offenbar sein Isomeres von im flüssigen Dinitrotoluol aufgelöst enthaltenem festen Dinitrotoluol her stammt, so leitet es sich ab von dem neben letzterem das flüssige Gemisch bildenden Dinitrotoluol, welches in reinem Zustand noch nicht bekannt ist. Obgleich man nicht wissen kann, ob es in reinem Zustand auch noch flüssig ist, sei es der Kürze halber weiterhin als »flüssiges« bezeichnet.

Cunerth hat das neue Nitrotoluidin beschrieben als eine bei 94.5° schmelzende, aus viel Wasser in langen, gelben Nadeln krystallisirende Substanz, die in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich ist. Er hat es von seinem Isomeren getrennt durch Ueberführung des Basengemisches in die Benzoylverbindungen. Letztere sollen sich leicht durch Behandeln mit Alkohol trennen lassen, in welchem jene der bei 77.5° schmelzenden Base sehr schwer, die isomere hingegen leicht löslich sei; für erstere wird der Schmelzpunkt zu 168° , für letztere zu 145 — 146° angegeben. Da das bei 94.5° schmelzende

¹⁾ vgl. diese Berichte XV, 1505. Es scheint nicht dieselbe Base zu sein, welche nach Wallach (diese Berichte XIV, 2613) aus Diphenylacetamid und Phosphorpentachlorid entsteht, da letztere ein anders zusammengesetztes Platinsalz bildet. Die empirische Formel beider Substanzen ist dieselbe ($C_{14}H_{11}N$).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 223.

Nitrotoluidin durch Aethylnitrit in *o*-Nitrotoluol übergeführt worden ist, so lässt sich vermuthen, dass es die Constitution $\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 6$ besitzt.

Als die HHrn. Drews und später Friese in meinem Laboratorium das Cunerth'sche Nitrotoluidin in grösserer Menge darzustellen suchten, stiessen sie auf grössere Schwierigkeiten, als man nach obigen Angaben hätte erwarten sollen. Eine Base, deren Benzoylverbindung den Schmelzpunkt $145\text{--}146^\circ$ zeigte, wurde gar nicht erhalten; die Schmelzpunkte der dargestellten Benzoylverbindungen lagen vielmehr, sobald letztere anscheinend einheitlich waren, meist zwischen $166\text{--}170^\circ$; und die aus den verschiedenen Krystallisationen durch Verseifung mit Salzsäure (bei 180°) erhaltenen Basen zeigten Schmelzpunkte zwischen etwa 78 und 91° .

Da diese Beobachtungen mit den vorliegenden Angaben nicht recht in Einklang zu bringen waren, so wurde eine Trennung des Basengemisches noch in anderer Weise zu erreichen gesucht. Bis zu einem gewissen Grade konnte hierzu die verschiedene Löslichkeit der salzsauren Salze benutzt werden. Wurde die bei der Reduktion des technischen flüssigen Dinitrotoluols resultirende rohe Base in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, so krystallisirte zuerst ein salzsaures Salz aus, welches eine bei $89\text{--}90^\circ$ schmelzende Base lieferte. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhöhte sich dieser Schmelzpunkt auf 91.5° ($91.2\text{--}91.7^\circ$) und blieb dann bei weiterem Umkrystallisiren constant. Diese Base lieferte eine Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt $167\text{--}167.5^\circ$, der auch nach vielfachem Umkrystallisiren derselbe blieb; die Verbindung krystallisirte aus heissem Alkohol gewöhnlich in schönen, weissen, dünnen Prismen, welche den grösseren Theil der Flüssigkeit durchsetzten. Beim Verseifen derselben mit concentrirter Salzsäure bei 180° oder mit alkoholischem Kali resultirte wieder die Base vom Schmelzpunkt 91.5° ; ebenso, wenn man sie in das aus salzsaurer Lösung sehr schön in flachen Prismen krystallisirende salzsaure Salz überführte und aus diesem regenerirte.

Das vorliegende Nitrotoluidin ist daher offenbar einheitlich; auch die Analyse bestätigte seine Reinheit.

Das Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 77.5° wurde ebenfalls in die Benzoylverbindung verwandelt, welche etwas höher als angegeben, nämlich bei $170\text{--}171^\circ$ statt bei 168° schmilzt. Ein sehr häufig umkrystallisirtes Produkt zeigte den noch ein wenig höheren Schmelzpunkt $171\text{--}172^\circ$. Sie krystallisirte in dickeren, kompakteren Krystallen (flachen Prismen) als ihr Isomeres, und die Krystalle erfüllten gewöhnlich die alkoholische Mutterlauge nur zu kleinerem Theil. Bei der Verseifung resultirte wieder eine Base vom Schmelzpunkt 78° .

Bei der obigen Verarbeitung des rohen Basengemisches durch Lösen in Salzsäure u. s. w. erhält man aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation zuweilen noch eine zweite Ausscheidung salzsauren Salzes, dessen Base bei 91.5° schmilzt; die weiteren Krystallisationen aber enthalten gewöhnlich beide Basen. Ihre Trennung kann man durch Benzoylirung bewerkstelligen. Aber zweckmässig bringt man nicht das Benzoylchlorid direkt mit den Basen zusammen, da sonst harte, kaum ohne Zertrümmerung der Kolben verarbeitbare Kuchen entstehen, sondern man fügt besser das Benzoylchlorid allmählich zur ätherischen Lösung des Basengemisches. Unter mässiger Erwärmung, die man leicht durch Einstellen in kaltes Wasser reguliren kann, scheidet sich das Gemisch der Benzoylverbindungen und die Hälfte der angewandten Basen in Form der salzsauren Salze ab. Im Aether bleibt relativ wenig der ersteren gelöst. Zur Trennung der Basen kommt hierbei der Umstand zu statten, dass die Benzoylirung zunächst beim 1.2.4 = Nitrotoluidin und erst später bei seinem Isomeren vor sich geht. Daher bleibt, nachdem man eventuell die aus den dabei gebildeten salzsauren Salzen regenerirten Basen wiederholt mit Benzoylchlorid behandelt hat — wobei stets die Hälfte unbenzoylirt bleibt — schliesslich das salzsaure Salz reinen Nitrotoluidins vom Schmelzpunkt 91.5° zurück. Man trennt dasselbe von den Benzoylverbindungen leicht durch Ausziehen mit verdünnter heisser Salzsäure, welche die letzteren wenig löst. Die Benzoylverbindungen endlich lassen sich durch wiederholtes Krystallisiren aus heissem Alkohol trennen, in welchem die Verbindung vom Schmelzpunkt $167-167.5^{\circ}$ sich leichter als die isomere löst; die Löslichkeitsunterschiede sind anscheinend nicht sehr gross, und auch die Schmelzpunktsbestimmungen sind bei der grossen Nähe der Schmelzpunkte der beiden Isomeren nicht besonders verwendbar, indessen kann man bei einiger Uebung die Reinheit derselben schon nach der Art der anschliessenden Krystallisation beurtheilen. Die löslichere Verbindung erscheint unter dem Mikroskope in langen, dünnen Nadeln, die isomere in kürzeren, breiteren, mit Endfläche versehenen Formen.

Die Verseifung der Benzoylverbindungen erfolgt, wengleich besonders bei jener vom Schmelzpunkt $167-167.5^{\circ}$ etwas langsam, durch längeres Kochen mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis. Man darf dabei nicht zu viel Alkohol zusetzen und muss einen Ueberschuss von Alkali vermeiden.

Das Gemisch der Basen, deren salzsaure Salze aus der rohen salzsauren Lösung der Nitrotoluidine auskrystallisiren, besteht, soweit bis jetzt beobachtet, nur aus den zwei besprochenen Substanzen. Die Mutterlauge sind vorläufig zurückgestellt worden. Das rohe, flüssige Dinitrotoluol, welches mir durch die Freundlichkeit des Hrn. Witt in grösserer Menge zu Gebote stand, enthält noch beträchtliche Mengen

mononitrierten Toluols. Dasselbe liess sich durch Abdestilliren im Vacuum zum grössten Theil leicht entfernen, wo hingegen der Versuch, auch die Dinitrotoluole im Vacuum überzudestilliren, bei der Ungunst der Heidelberger Wasserleitungsverhältnisse zu einer partiellen Verkohlung derselben führte und daher abgebrochen werden musste. Immerhin aber stehen mir nunmehr (aus etwa 3 Kilo Rohmaterial) einige hundert Gramm reinen Nitrotoluidins vom Schmelzpunkt 91.5° zur Verfügung.

In welcher Beziehung dieses Nitrotoluidin zu demjenigen von Cunerth mit dem Schmelzpunkt 94.5° und der Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt $145-146^{\circ}$ steht, lässt sich natürlich nicht mit Sicherheit sagen; indessen scheint mir, dass sie identisch sind und dass die Differenz in den Angaben darauf zurückzuführen ist, dass Cunerth mit wenig und mit weniger reinem Material gearbeitet hat. Freilich soll das Cunerth'sche Nitrotoluidin sich nur in concentrirten Säuren lösen und damit äusserst unbeständige Salze bilden, während ich mit Leichtigkeit das Sulfat und das salzsaure Salz schön krystallisirt erhalten konnte. Dafür spricht z. B., dass er die Benzoylverbindung (Schmelzpunkt $145-146^{\circ}$) schwierig von einem anhaftenden Oel befreien konnte, während ich ein solches nicht beobachtet habe.

Das Studium der Derivate und der Constitution dieses Nitrotoluidins ist in meinem Laboratorium in Angriff genommen worden. So hat Hr. Dr. Semper durch Diazotirung das entsprechende Nitrokresol als eine in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem wenig lösliche, in prachtvollen, hellgelben Nadeln krystallisirende Substanz gewonnen, welche bei etwa 142° schmilzt und in kleinen Mengen unzersetzt sublimirt. Die Analysen stimmen zur Formel $C_7H_6(NO_2)(OH)$. Beim Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat resultirt kein Baryumsalz, sondern das freie Nitrokresol krystallisirt wieder aus.

Durch Reduktion dieses Nitrokresols und Ueberführung in das entsprechende Kresol u. s. w. wird die noch unbekanntete Constitution dieser Reihe von Verbindungen voraussichtlich ohne grosse Schwierigkeit bestimmbar sein. Hr. Semper ist mit den entsprechenden Arbeiten beschäftigt und hat auch das zugehörige Toluyldiamin sowie Dioxytoluol in den Kreis seiner Untersuchung gezogen.