

	Gefunden (im Mittel)	Berechnet für	
		C <sub>31</sub>	C <sub>32</sub>
CO <sub>2</sub>	8.6	8.4	8.2 pCt.

Das nicht ganz frei von überschüssigem Kali (siehe oben) erhaltene brenzchinovasaure Kali würde sich bei völliger Reinheit wohl auch mit dieser Formel in Einklang stellen

	Gefunden	Ber. für C <sub>31</sub> H <sub>47</sub> O <sub>4</sub> K
K	8.3	7.5 pCt.

Für die aus der Chinovasäure mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen Produkte, die Novasäure und das Chinochromin lässt sich die Bildung gegenwärtig noch nicht ableiten, dagegen berechtigt gerade das Chinochromin mit seiner schon sehr geringen Zahl von Sauerstoffatomen zu der Hoffnung, der Aufklärung dieser Verbindungen bald näher treten zu können.

Berlin, (Technische Hochschule) und Braunschweig, (Chinin-fabrik).

### 193. H. Klinger: Ueber die Reduktion von Nitrotoluol und Nitrobenzol.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. April.)

Bereits früher<sup>1)</sup> theilte ich mit, dass bei der Einwirkung von Natriummethylat auf *p*-Nitrotoluol weder Azoxy- noch Azotoluol entsteht, sondern — neben Säuren — eine rothe, amorphe, indifferente Substanz, die auch schon von Perkin<sup>2)</sup> beobachtet, aber noch nicht näher untersucht worden ist.

In diese Verbindung wird das Nitrotoluol fast vollständig verwandelt, wenn man in folgender Weise verfährt. Man löst 30 g

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 866. Hr. Moltschanowsky, dessen Arbeit mir leider nur durch das Referat in diesen Berichten XVI, 81 bekannt ist, hat darin ganz recht, dass die theoretische Ausbeute an Azoxybenzol aus 60 g Nitrobenzol 48.2 g beträgt und in dieser Hinsicht ist diese Berichte XV, 866 zu corrigiren. Warum Hr. Moltschanowsky nach meinen Angaben aus Nitrobenzol nur 32 pCt. Azoxybenzol erhalten konnte, ist mir um so unerklärlicher, als er mit einem Nitrobenzol arbeitete, aus dem durch Natriumamalgam 87 pCt. Azoxybenzol gewonnen wurden — eine sehr beachtenswerthe Leistung, da selbst die theoretische Ausbeute nur 80.4 pCt. beträgt. Im übrigen habe ich nach meiner Methode aus 60 g Nitrobenzol bei oft wiederholten Versuchen nie unter 41 g Azoxybenzol erhalten.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1875.

Natrium in 400—500 ccm Methylalkohol und lässt alsdann zu dieser Lösung eine solche von 60 g *p*-Nitrotoluol in 250 ccm Methylalkohol hinzuströmen. Beim Erwärmen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade färbt sich die Mischung anfänglich purpurroth, später rothbraun und nach und nach scheiden sich aus ihr erst gelbliche, dann rothe Flocken ab. Nach 3—4tägigem Erhitzen filtrirt man unter Dekantation den Niederschlag ab und wäscht denselben mit dem durch Destillation der Filtrate gewonnenen Methylalkohol so lange aus, bis die durchgehende Flüssigkeit nur noch ganz schwach gelb gefärbt erscheint. Dann wird die rothe Verbindung andauernd mit Wasser ausgekocht, worauf sie für weitere Verarbeitung rein genug ist; für die Analyse habe ich sie noch mit Alkohol und mit Aether, zum Theil im Extraktionsapparate ausgezogen und dann bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei dieser Art der Reinigung musste ich es bewenden lassen, da sich die Substanz in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Toluol, Aceton, Eisessig u. s. w. nur ungemein wenig löst; von siedendem Nitrobenzol und Anilin wird sie zwar reichlicher aufgenommen und scheidet sich aus diesen Flüssigkeiten beim Erkalten in Form einer röthlichen Gallerte wieder ab; diese lässt sich jedoch nur sehr schwer auswaschen und schrumpft beim Trocknen zu einem dunkelbraunen Pulver zusammen; ich habe deshalb vorgezogen, die rothe, auf obige Weise gereinigte Substanz zu analysiren und habe die folgenden Zahlen erhalten:

	I.	II.	III.	$C_{14}H_{13}N_2O$	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$ (Azoxytoluol)	$C_{14}H_{12}N_2O$	
C	74.32	74.33	74.10	74.52	74.66	74.34	75.00 pCt.
H	4.92	5.14	5.52	5.03	5.78	6.19	5.36 »
N	12.59	—	—	—	12.44	12.39	12.50 »

Diese Verbindung besteht im trockenen Zustande aus einem lebhaft ziegelrothen Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt und elektrisch wird; beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Verkohlung und Entwicklung gelbrother Dämpfe; ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist anfangs intensiv blau gefärbt und wird allmählich röthlich braun; mit concentrirter Salpetersäure und mit Brom entstehen gelbe, amorphe Nitro- und Bromverbindungen, die noch nicht näher untersucht sind.

Gegen concentrirte Salzsäure verhält sich die rothe Verbindung ganz ähnlich wie das von Barsilowsky<sup>1)</sup> durch Oxydation von *p*-Toluidin mit Ferricyankalium dargestellte Tolydehydro-*p*-azotoluol  $C_{14}H_{13}N_2$ : sie färbt sich sofort schwarz und giebt selbst bei längerem Erwärmen mit der Säure an diese nur sehr wenig Substanz ab, die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 207, 102, 118.

zum Theil aus einem amorphen, rothbraunen, nicht basischen, zum Theil aus einem basischen, gleichfalls amorphen Körper besteht; der schwarze Rückstand nimmt beim Auswaschen mit heissem Wasser wieder eine rothe Farbe an und zeigt nach dem Trocknen fast dasselbe Gewicht wie früher.

Aus den Analysen dieser Substanz geht meiner Ansicht nach mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass dieselbe durch Condensation von Azoxytoluol unter Verlust von Wasserstoff entstanden ist; dieser letztere erklärt sich so, dass der Sauerstoff der Nitrogruppe im Nitrotoluol nicht nur die Methylgruppe des Natriummethylats, sondern auch den Wasserstoff des Nitrotoluols selbst oxydirt, wofür auch das schon oben erwähnte Auftreten fester Säuren (neben Ameisensäure) bei der Reduktion von Nitrotoluol spricht; eine derselben werde ich weiter unten beschreiben.

Ich vermuthete daher, dass die rothe Verbindung ein Tolylenazoxytolyl ( $C_7H_6--N_2O--C_7H_7$ )<sub>n</sub> oder etwas Aehnliches sei und in der That spaltet sich bei der Reduktion die in Rede stehende Substanz in *p*-Toluidin und eine Base von der Formel  $(C_7H_6 \cdot NH_2)_n$ .

Wenn die neue Verbindung nicht getrocknet worden ist, so wird sie durch Zinn und Salzsäure ziemlich leicht reducirt; es geht z. B. die aus 60 g Nitrotoluol gewonnene Menge nach 3—4tägigem Erwärmen bis auf einen sehr geringen kohligen Rückstand in Lösung. Diese letztere, von gelber oder gelbrother Farbe, filtrirt man heiss und versetzt sie mit rauchender Salzsäure, wobei sich das Zinndoppelsalz der neuen Base als gelblichweisser Niederschlag abscheidet, während die Hauptmenge des Toluidinsalzes in Lösung bleibt. Nach dem Waschen mit concentrirter Salzsäure löst man die Zinnverbindung in heissem Wasser, zersetzt sie mit Schwefelwasserstoff und fällt aus der so gewonnenen ziebelrothen Lösung des salzsauren Salzes dieses durch rauchende Salzsäure als weisses Krystallmehl aus. In der stark sauren Lösung ist neben Toluidin in geringer Menge noch eine andere Base enthalten, die bis jetzt nicht näher untersucht worden ist.

Die aus dem salzsauren Salz durch Ammoniak abgeschiedene Base krystallisirt aus Alkohol in glänzenden gelben Blättchen oder Nadeln, welche bei 227—228° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Base in glänzenden Blättchen und scheint auch zum Theil unzersetzt zu destilliren. Ihre Zusammensetzung ist  $(C_7H_8N)_n$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8N$
C	79.38	79.22 pCt.
H	7.59	7.54 >
N	13.60	13.24 >

Diese Base krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie sich nur schwer löst, in glänzenden Flittern, die sich beim Trocknen schnell bräunlich färben; in Methylalkohol löst sie sich ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff und in Benzol nur schwierig; aus letzterem krystallisirt sie in gelben Prismen, welche sehr schnell an der Luft verwittern. Durch Eisenchlorid wird die trockene Base sofort grünlichschwarz gefärbt; in ihrer alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid vorübergehend eine blaugüne Färbung hervor.

Die Salze dieses Toluylenamins, wie die Base einstweilen genannt werden mag, sind zum grössten Theil schwer löslich, das salzsaure Salz  $C_7H_8N \cdot HCl$  oder wahrscheinlich  $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$  krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in glänzenden gelben Nadeln oder gelben, braun fluorescirenden Tafeln, welche am Licht ihren Glanz verlieren, vielleicht unter partieller Dissociation. Auch durch Wasser wird das Salz theilweise dissociirt.

	Gefunden	Berechnet
Cl	24.86	24.86 pCt.

Bei 100—110° verliert das Salz nichts an Gewicht; es zersetzt sich gegen 234°.

Das Chloroplatinat,  $C_{14}H_{16}N_2, 2HCl, PtCl_4$ , scheidet sich entweder in gelblichen Nadeln oder als braunrother Niederschlag ab; der letztere besteht aus Oeltröpfchen, die sich, wie man durch das Mikroskop beobachten kann, nach und nach in gelbe Prismen verwandeln. Das bei 100—110° getrocknete Salz ist ein sammtglänzendes, rothbraunes Pulver.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Pt	31.69	31.60	31.32	31.80
				31.60 pCt.

Das Sulfat der Base, mikroskopische, gekrümmte und verzweigte Nadeln, ist in Wasser und Säuren sehr schwer löslich; das Phosphat und Oxalat sind weisse Niederschläge, die sich in verdünnter Salzsäure, nicht aber in Essigsäure lösen.

Eine verdünnte, schwach salzsaure Lösung der Base zeigt folgende Reaktionen: mit Arsensäure: schillernder Niederschlag; mit Phosphormolybdänsäure; erst violetter, dann grünlicher, missfarbener Niederschlag; mit Ferrocyankalium: weissgelber; mit Ferridcyankalium: grünbrauner Niederschlag; Kaliumchromat erzeugt eine grünbraune, Dichromat eine rothbraune Fällung.

Das Zinnchlorürdoppelsalz krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schiefwinkligen Tafeln; die Verbindungen des salzsauren Salzes mit Zinkchlorid und mit Quecksilberchlorid scheiden sich allmählich in langen, röthlichen Nadeln aus, die sich beim Waschen

mit Wasser sofort citronengelb und dann, nach dem Trocknen und am Licht, oberflächlich graugelb färben.

Beim Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung  $C_{14}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$ , welche aus Alkohol in perlmutterglänzenden, schwach bräunlichen Blättchen krystallisirt. Sie beginnt bei  $212^\circ$  unter Zersetzung zu schmelzen; bei  $216^\circ$  ist sie geschmolzen.

	Gefunden	Berechnet
C	72.73	72.97 pCt.
H	6.85	6.76 »

Das Toluylenamin liefert beim Behandeln mit Quecksilberchlorid, mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure, mit alkoholischem Chloranil keine Farbstoffe und ist also nicht, was seiner Zusammensetzung und Entstehungsweise nach wohl möglich war, ein methylirtes Leukanilin.

Mit einer der bis jetzt bekannten Verbindungen,  $C_{14}H_{16}N_2$ , von denen hier nur die zum *p*-Toluidin in Beziehung stehenden erwähnt werden sollen<sup>1)</sup>, ist die Base nicht identisch.

Da dieses Toluylenamin aus einem Toluylenazoxytolyl ( $C_7H_6---N_2O---C_7H_7$ )<sub>n</sub> entstanden ist, so war die Möglichkeit, dass in ihm ein neues Tolidin vorliege, nicht ausgeschlossen. Nun liefert aber, wie ich gefunden habe, die rothe Substanz bei der Destillation mit Natronkalk neben *p*-Toluidin auch das Toluylenamin und hiernach ist es wohl sehr wahrscheinlich, dass das Radikal  $C_{14}H_{12}$  dieses letzteren in der Azoxyverbindung bereits enthalten sei.

Da nun ferner die schon mehrfach erwähnte Entstehung von Säuren bei der Reduktion von Nitrotoluol<sup>2)</sup> eine Betheiligung der Methylgruppe des letztern an der Reaktion beweist, so glaube ich, dass die in Frage stehende Base ein Diamido-phenyltolylmethan  $C_7H_6---C_6H_4---NH_2$   
 $C_7H_6---C_6H_3(CH_3)---NH_2$  ist. Mit der experimentellen Prüfung dieser Ansicht bin ich noch beschäftigt.

Wenn Natriumäthylat auf nitrotoluolhaltiges Nitrobenzol längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, so bildet sich eine Tolyloxy-phenylcarbonsäure,  $C_7H_7---N_2---C_6H_4---COOH$ , welche

<sup>1)</sup> *p*-Diamidodibenzyl (Schmelzp.  $132^\circ$ ) von Stelling und Fittig, Ann. Chem. Pharm. 137, 260; Tolidin (Schmelzp.  $103^\circ$ ) von Melms, diese Berichte III, 554, und Goldschmidt, diese Berichte XI, 1626; Tolidin (Schmelzp.  $129^\circ$ ) von Petriew (Zeitschr. f. Chem. 1870, 265); Diamido-*p*-benzyltoluol von Zincke, diese Berichte V, 683. Vergl. auch Barsilowsky, Ann. Chem. Pharm. 207, 108.

<sup>2)</sup> Dieselben entstehen auch beim Erhitzen von Nitrotoluol mit wässrigem Alkali auf  $160-180^\circ$ ; bei Anwendung von *o*-Nitrotoluol wird hierbei Ammoniak entwickelt.

durch Säuren aus den gelben Lösungen ihrer Alkalisalze als fleischfarbener Niederschlag abgeschieden wird. Dieselbe ist in Alkohol, Eisessig und Benzol ziemlich leicht löslich und setzt sich aus diesen Lösungen in weissgelben Flocken wieder ab. Sie sintert bei 230° zusammen und schmilzt bei 237°; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie fast unzersetzt in glänzenden rothgelben Flittern, welche gleichfalls bei 237° schmelzen. Die Lösung ihres Ammoniaksalzes giebt mit Baryt-, Blei-, Eisenoxyd- und Silbersalzen bräunlichgelbe Niederschläge; die Zusammensetzung des bei 100—110° getrockneten Silbersalzes ist  $C_7H_7 \cdots N_2 \cdots C_6H_4 \cdots CO_2 Ag$ .

	Gefunden		Berechnet
Ag	31.18	31.32	31.12 pCt.

Schliesslich sei es erlaubt noch eines Versuches zu erwähnen, der mit dem Vorhergehenden insofern im Zusammenhang steht, als auch er einen Beitrag zur Kenntniss der Reduktion der Nitrogruppe liefert.

Meines Wissens liegen Angaben über die Einwirkung substituirtten Schwefelwasserstoffs auf Nitroverbindungen noch nicht vor. Es hat sich nun gezeigt, dass Nitrobenzol (1 Theil) und Schwefeläthyl (3 Theile) bei 6—8stündigem Erhitzen auf 160—180° unter Bildung von Schwefelwasserstoff und von Basen aufeinander reagiren, welche letztere von 198 bis über 240° sieden. Die Platinsalze der bei 198—208° und der von 210—215° siedenden Fraktionen geben die folgenden Zahlen:

	198—208°	210—215°		$(C_6H_5NHC_2H_5)_2PtCl_6H_2$	$[C_6H_5N(C_2H_5)_2]_2PtCl_6H_2$
Pt	29.74	27.46	27.98	30.15	27.77 pCt.

Ich gedenke diese Versuche fortzusetzen.