

Erwärmt man freie Styphninsäure mit Anilin, so erhält man das Anilinsalz, aber daneben keine Spur Diazoamidobenzol. Aus Styphninsäureäther und Anilin erhält man einen krystallinischen Körper, wahrscheinlich $C_6H(NO_2)_3[N(C_6H_5)H]_2$, den wir nicht weiter untersucht haben, und kein Diazoamidobenzol.

Nach diesen Versuchen scheint uns Formel III für Styphninsäure als bewiesen.

Mülhausen i./E. Ecole de Chimie.

73. E. Nölting und A. Collin: Ueber Nitrirung unter verschiedenen Bedingungen.

(Eingegangen am 31. Januar.)

Wenn man Monosubstitutionsprodukte des Benzols nitrirt, in denen die Stelle 1 durch eine basische (NH_2), neutrale (CH_3 , die Halogene) oder schwach saure Gruppe (OH) ersetzt ist, so bilden sich bekanntlich, neben Paraderivaten, Orthoderivate in wechselnden, meistens aber untergeordneten Mengen, während die Bildung von Metaderivaten bis jetzt nur ganz ausnahmsweise beobachtet worden ist. Ist die Gruppe 1 dagegen eine saure (NO_2 , $COOH$, SO_3H , CN , COH u. s. w.) so bilden sich hauptsächlich Metasubstitutionsprodukte. Wenn in der Gruppe NH_2 die basischen Eigenschaften neutralisirt werden, sei es dass man in derselben einen Wasserstoff durch eine saure Gruppe ersetzt, sei es, dass man dieselbe mit einer starken Säure z. B. Schwefelsäure combinirt, so bilden sich nach den Untersuchungen von Hübner und Frerichs¹⁾ und von Mears²⁾ neben den Ortho- und Para- auch Metaderivate. Ueber die relativen Mengen liegen keine Angaben vor.

Wir haben seit einiger Zeit eine Reihe von Thatsachen beobachtet, aus denen hervorgeht, dass man beim Nitriren von Aminen in Gegenwart von viel Schwefelsäure ausschliesslich Metaderivate erhalten kann. Wir haben beiläufig auch einige Darstellungsweisen der Paraderivate, die sehr gute Ausbeuten geben, gefunden, und wollen dieselben ebenfalls in Kürze mittheilen.

I. Anilin.

Nach Hübner und Frerichs bildet sich, wenn man Anilinsulfat in viel Schwefelsäure löst und nachher ein Molekül Salpetersäure in überschüssiger Schwefelsäure gelöst hinzusetzt, ein Gemisch der drei

¹⁾ Hübner und Frerichs, diese Berichte X, 1716.

²⁾ Diese Berichte IX, 744.

Nitraniline. Wir haben eine Anzahl von Versuchen angestellt, um zu untersuchen, ob sich bei Anwendung von grossen Mengen Schwefelsäure (50 Theile) oder von Schwefelsäure mit mehr oder weniger grossem Anhydridgehalt ausschliesslich Metanitrilanilin erhalten liesse, allein ohne Erfolg; wir erhielten stets gleichzeitig Paranitrilanilin, wenn auch in untergeordneter Menge. (Auf Orthonitrilanilin haben wir nicht geprüft.)

II. Acetanilid.

Das Nitriren von Acetanilid nach Körner¹⁾ ist eine umständliche und unbequeme Arbeit, da man auf einmal nur mit sehr kleinen Quantitäten operiren kann. Nach der folgenden Methode kann man leicht und schnell Kilogramme von reinem Paranitracetanilid darstellen.

Acetanilid 1 kg
 wird gelöst in Schwefelsäure von 66° . 4 kg
 In diese Lösung lässt man Salpetersäure
 von 85 pCt. [1.478 spec. Gewicht]
 (1 Molekül) — 590 g
 oder entsprechend mehr einer Säure von 1.4
 die mit Schwefelsäure 66° 1 kg 200 g
 verdünnt ist, langsam einlaufen.

Während der ganzen Operation wird das Gefäss mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlt. Da sich Acetanilid, besonders destillirtes, nur schwierig in kalter concentrirter Schwefelsäure löst, wurde es in der nöthigen Menge Eisessig (etwa dem gleichen Gewicht) in der Hitze gelöst und abkühlen lassen bis zur eben beginnenden Krystallisation und nun langsam in die concentrirte Schwefelsäure eingegossen.

Die schwefelsaure Lösung von Nitracetanilid lässt man zweckmässig nach dem Nitriren einige Zeit stehen, schüttet alsdann zum Ausfällen in geeistes Wasser, worauf sich das Nitroacetanilid in hellgelben Flocken abscheidet²⁾. Es hat schon nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt 207°. Die Ausbeute beträgt über 95 pCt. Es wurden so zu wiederholten Malen bis 2 kg Acetanilid auf einmal nitriert.

1) Körner, Gazzetta chimica 1874, 305, Jahresbericht 1875, 344.

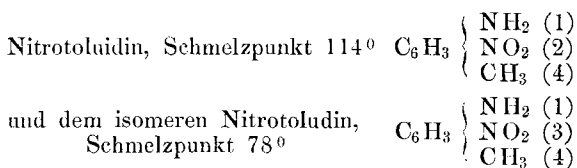
2) Wird die schwefelsaure Lösung des Nitroacetanilids in nur wenig geeistes Wasser gegossen, so scheidet sich vorerst eine weisse Verbindung von Schwefelsäure mit Nitroacetanilid ab, die durch mehr Wasser sogleich in Schwefelsäure und das gelbliche Nitroacetanilid zerlegt wird.

Durch Verseifen des rohen Nitracetanilids mit concentrirter Salzsäure erhält man das Paranitranilin. In den Mutterlaugen findet sich wenig Orthouitranilin.

Man kann auch Metanitracetanilid in geringen Mengen erhalten, indem man das Acetanilid in sehr viel Schwefelsäure (20 Theilen) nitriert. Hier wurde das Metanitranilin nicht isolirt, sondern nach der Reduktion durch die charakteristischen Reaktionen des Metaphenylen-diamins nachgewiesen. Das Hauptprodukt bleibt immer Paranitracetanilid.

III. Paratoluidin.

Wird Paratoluidin nach dieser Methode in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure nitriert, so erhält man ein Gemisch von dem



Dieses letztere wird in vorherrschender Menge gebildet.

Wird die Menge der Schwefelsäure auf das 15—20fache und mehr erhöht, so erhält man nur das bei 78° schmelzende Nitrotoluidin.

Folgendes Verfahren hat uns die besten Resultate gegeben:

Man löst Paratoluidin, 100 g, in Schwefelsäure, 66° Bé., 2000 g, kühlt diese Lösung, welche sich in einem grossen, dickwandigen Becherglase (Filtrirstützen) befindet, mit einem Gemisch von Eis und Kochsalz ab und lässt, wenn die Temperatur unter 0° gefallen ist, langsam aus einem Scheidetrichter unter stetigem Umrühren ein Gemisch von Salpetersäure, 1.48 spec. Gew. 75 g
und Schwefelsäure von 66° Bé. 300 g
einfließen.

Die Temperatur darf höchstens einige Grade über 0° steigen. Je niedriger die Temperatur gehalten wird, desto reiner ist das erhaltene Produkt. Nachdem alle Säure eingeflossen, lässt man einige Zeit stehen und giesst dann langsam in mit Eis gekühltes Wasser (5—6 L); die Temperatur soll nicht über $20—25^{\circ}$ steigen. Man filtrirt von einer kleinen Quantität Unreinigkeiten ab, verdünnt auf 15—20 L, und sättigt dann die Flüssigkeit mit trockner Soda, indem man Sorge trägt, die Temperatur so niedrig wie möglich zu halten. Es ist unvortheilhaft, Natronlauge an Stelle von Soda zu gebrauchen, da die Wärmeentwicklung viel bedeutender ist. Man filtrirt sofort nach der Neutralisation den entstandenen Niederschlag von Nitrotoluidin auf einem Tuchfilter ab, wäscht mit Wasser und presst.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus concentrirtem oder fast besser aus verdünntem Alkohol erhält man sofort ein bei 77° schmelzendes Produkt, das sich mit dem von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ aus Dinitrotoluol erhaltenen Nitrotoluidin als identisch erwies. In den Mutterlaugen wurde nicht eine Spur des bei 114° schmelzenden Isomeren gefunden.

Die Ausbeute ist eine sehr gute. Aus 100 g Toluidin erhielten wir wenigstens 100 g reines umkrystallisirtes Nitrotoluidin.

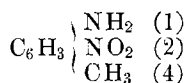
Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben:

Ber. für C ₆ H ₃	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$		Gefunden	
			I.	II.
N	18.42		18.50	18.34 pCt.

Die Bildung des 1, 3, 4 Nitrotoluidins ist interessant, indem sie deutlich den Einfluss des Mediums auf den Eintritt der Nitrogruppe in das Toluidinmolekül zeigt.

IV. Paracettoluid.

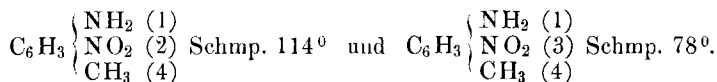
Wird Paracettoluid nach Beilstein und Kuhlberg durch Eintragen in rauchende Salpetersäure nitriert, so bildet sich ein bei 92° schmelzendes Mononitroderivat, welches beim Verseifen ein Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 114° und der Constitution



ergiebt.

Die Nitrogruppe tritt also neben das acetylrte Amid.

Das gleiche Resultat erhält man, wenn man, wie beim Acetanilid angegeben, Paracettoluid in 4 Theilen Schwefelsäure löst und nachher unter Eiskühlung die berechnete Menge Salpetersäure in dem doppelten Gewicht Schwefelsäure gelöst, einträgt. Diese letztere Darstellungsweise ist einfacher und giebt sehr gute Ausbeuten. Löst man dagegen in 10 Theilen Schwefelsäure und nitriert wie gewöhnlich, so erhält man nach dem Verseifen des Nitroproductes ein Gemisch der beiden Nitrotoluidine:

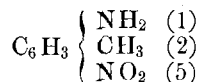


Bei 20 Theilen Schwefelsäure vermehrt sich die Menge des letzteren, aber selbst bei noch grösserem Ueberschusse gelang es nicht, ausschliesslich die Nitrogruppe in Metastellung zur acetylrten Amidogruppe zu bringen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLV, 14.

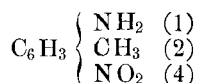
V. Orthotoluidin.

Orthotoluidin, wie Paratoluidin in 10 Theilen Schwefelsäure nitriert, giebt ein neues Nitrotoluidin, welches bei 107° schmilzt und dem, wie wir weiter unten zeigen ¹⁾ werden, die Constitution:



zukommt.

Das bisher bekannte Nitroorthotoluidin, welches Beilstein und Kuhlberg durch Nitriren von Orthoacettoluid und nachheriges Verseifen erhielten, schmilzt bei 128° und besitzt die Constitution:

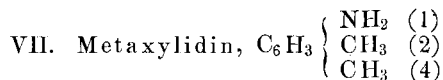


Bei Anwendung von weniger als 10 Theilen Schwefelsäure verläuft die Nitriren weniger glatt.

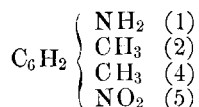
VI. Orthoacettoluid.

Nitriert man Orthoacettoluid in 4 Theilen Schwefelsäure, wie beim Paraacettoluid angegeben, so erhält man nach dem Verseifen schon ein Gemisch der beiden Nitrotoluidine. Das Beilstein-Kuhlberg'sche lässt sich auf diese Weise nicht rein erhalten. Zu seiner Darstellung muss man nach den Angaben der Entdecker mit Salpetersäure allein nitriren.

Mit 20 Theilen Schwefelsäure erhält man ausschliesslich das neue Nitrotoluidin.



Wird Metaxylydin in 10 Theilen Schwefelsäure nitriert, so giebt es ein Nitroxylidin, das bei 123° schmilzt, Salze bildet und folglich mit dem von Fittig, Ahrens und Matheides ²⁾ aus Binitroxylol erhaltenen identisch ist. Da letzteres durch Elimination des Amids das 1, 3, 4 Nitroxylol bildet, ist die Constitution des Nitroxylidius:

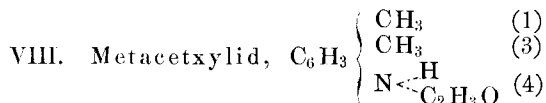


¹⁾ Siehe die folgende Abhandlung.

²⁾ Fittig, Ahrens und Matheides, Ann. Chem. Pharm. 147, 18.

	Berechnet	Gefunden
N	16.86	16.81 pCt.

Das Nitroxylidin 1, 2, 4, 6 schmilzt bei 76°, das 1, 2, 4, 3 ist noch nicht bekannt.

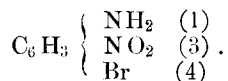


Nur beim Nitriren mit Salpetersäure allein liefert das Metacetylid nach Verseifung das bei 76° schmelzende Nitroxylidin. Beim Nitriren in 4 Theilen Schwefelsäure erhält man schon Gemische mit dem vorigen, bei 10 Theilen Schwefelsäure, das bei 123° schmelzende fast allein.

Das Metaxylidin verhält sich also dem Orthotoluidin ähnlich.

IX. Parabromanilin.

Wird Parabromanilin in 10 Theilen Schwefelsäure nitriert, so erhält man ein neues Parabromnitranilin vom Schmelzpunkt 131—132° und der Constitution

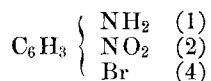


Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in platten Nadeln, ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Essigäther leicht löslich.

Die Analyse ergab:

Ber. für C_6H_3	$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NO_2 \\ Br \end{array} \right.$	Gefunden
N	12.9	13.06 pCt.

Behandelt man es in Eisessig mit überschüssigem Brom, so liefert es das bei 102.5° schmelzende Tribromnitranilin, welches sich bei der gleichen Behandlung aus Metanitrilanilin bildet. Aus diesem Grunde und auch weil aus Parabromanilin nur zwei Bromnitraniline entstehen können und das von Hübner und Retschy¹⁾ durch Eintragen von Parabromacetylid in rauchende Salpetersäure und nachheriges Verseifen erhaltene (Schmp. 111°), die Constitution



besitzt, muss in dem neuen Bromnitranilin die Nitrogruppe zum Amid sich in Metastellung befinden.

¹⁾ Diese Berichte VI (1873), 796.

X. Aethylacetanilid.

Das Aethylacetanilid wurde dargestellt einerseits durch Behandeln eines Gemisches von Mono- und Diäthylanilin (welches aber kein Anilin mehr enthielt) mit Acetanhydrid, andererseits aus Natriumacetanilid und Bromäthyl in analoger Weise wie Hepp¹⁾ mit Jodmethyl das Methylacetanilid dargestellt hat.

Das Nitriren des Aethylacetanilids²⁾ geschah in 5 Theilen Schwefelsäure. Beim Ausfällen in Wasser wurde sogleich ein nur ganz schwach gelbes Nitroäthylacetanilid erhalten, das durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol vollständig gereinigt wurde und alsdann bei 118° schmolz.

Durch Verseifen mit Salzsäure erhält man das Nitroäthylanilin $C_6H_4NO_2N \begin{Bmatrix} H \\ C_2H_5 \end{Bmatrix}$, das aus Alkohol umkrystallisirt in grossen Säulen von schwefelgelber Farbe, die einen blauvioletten Reflex zeigen, erhalten wurde und bei 96° schmilzt.

Ber. für $C_6H_4NO_2N \begin{Bmatrix} H \\ C_2H_5 \end{Bmatrix}$	Gefunden
N 16.8	16.9 pCt.

Durch Reduktion des Nitroäthylanilins mit Zinn und Salzsäure wurde ein Monoäthylphenylendiamin erhalten, dessen salzsaures Salz weisse Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol, bildet.

Ber. für $C_6H_4N \begin{Bmatrix} H \\ C_2H_5 \\ NH_2 \end{Bmatrix}, 2HCl$	Gefunden
N 13.4	13.51 pCt.

Das Monoäthylphenylendiamin zeigt alle charakteristischen Reactionen der Paradiamine. Es liefert Safranin, Indophenol und Chinon. Dies beweist auch für das Nitroäthylanilin die Parastellung der beiden Substituenten.

¹⁾ Diese Berichte X (1877), 329. Die Hepp'sche Methode ist im hiesigen Laboratorium häufig zur Darstellung sekundärer Amine, beziehungsweise der Acetderivate derselben angewendet worden. Statt Xylol als Lösungsmittel für das Acetanilid nehmen wir jedoch meistens Toluol; das käufliche Xylol enthält nämlich Terpene oder analoge Verbindungen, die beim Erhitzen mit Natrium polymerisirt werden und nachher sowohl vom Acetderivat wie der Base schwer zu scheiden sind. Toluol enthält diese Körper nicht. Nimmt man Xylol, so muss man, wie Hepp es auch gethan, dasselbe zuerst mit Natrium kochen und dann rectificiren. Statt der Jodide bringen wir bei den höheren Alkoholradikalen meist die billigeren Bromide in Verwendung.

²⁾ Inzwischen auch von A. Weller mit Salpetersäure allein ausgeführt, diese Berichte XVI (1883), 31.

XI. Dimethylanilin.

Dimethylanilin in 20 Theilen Schwefelsäure nitriert liefert das Paranitrodimehtylanilin, das Weber ¹⁾ durch Nitriren in Eisessig und Schraube ²⁾ sowohl, wie Wurster ³⁾ durch Oxydation von Nitrosodimehtylanilin dargestellt haben. Isomere liessen sich nicht nachweisen. Nimmt man geringere Mengen Schwefelsäure, z. B. 5 Theile, so wird das Nitriren sehr schwierig, da sehr leicht starke Temperaturerhöhung und Verschmieren eintritt.

Mülhausen i/E., Ecole de Chimie.

74. E. Nölting und A. Collin: Ueber das Nitroorthotoluidin
Schmelzpunkt 107⁰ und einige seiner Abkömmlinge.

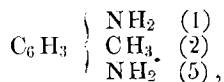
(Eingegangen am 31. Januar.)

Wie wir in der obigen Abhandlung gezeigt haben, entsteht beim Nitriren von Orthotoluidin in 10 Theilen Schwefelsäure ein neues Nitroorthotoluidin, das bei 107⁰ schmilzt.

Demselben kommt die Constitution



zu, denn durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert es Meta-
toluylendiamin



vom Schmelzpunkt 98—99⁰, welches die bekannten Farbreaktionen:
Toluylenblau, Chrysoidin, Braun, zeigte.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für C ₆ H ₃ (NH ₂) ₂ CH ₃	Gefunden
N 22.95	23.27 pCt.

Die Analyse des Nitroorthotoluidins ergab

Ber. für C ₆ H ₃ (NH ₂)(NO ₂)(CH ₃)	Gefunden
C 52.26	— 52.19 pCt.
H 5.26	— 5.34 »
N 18.42	18.35 18.44 »

¹⁾ Diese Berichte X (1877), 761.

²⁾ Diese Berichte VIII (1875), 620.

³⁾ Diese Berichte XII (1879), 529.