

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.

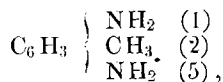
(Eingegangen am 31. Januar.)

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.

Das Nitroorthotoluidin krystallisirt in monosymmetrischen Prismen und zwar oft in ausgezeichnet grossen und gut ausgebildeten Gestalten von hellgelber Farbe. Es ist in Aether, Alkohol, Aceton löslich, schwer in Wasser. Am besten lässt es sich aus Aether krystallisiren, dem bis zur beginnenden Trübung Alkohol zugesetzt worden ist. Es schmeckt süss. Es ist eine schwache Base; mit Säuren bildet es gut krystallisirte Salze.

Das Sulfat besteht aus gelblichen Blättchen, die durch Wasser langsam in freies Nitrotoluidin und Schwefelsäure zerlegt werden.

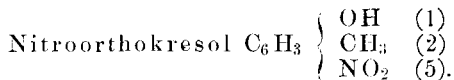
Ber. für $[C_6H_3(NO_2)(NH_2)(Cl_3)]_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4 24.1	24.3 pCt.

Das Nitrat krystallisirt ebenfalls in gelblichen Blättchen.

Durch Kochen mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Essigsäureanhydrid wurde ein Acetnitrotoluid erhalten.

Ber. für $C_6H_3NO_2N \left\{ \begin{array}{l} H \\ C_2H_3O \end{array} \right\} CH_3$	Gefunden
C 55.6	55.7 pCt.
H 5.1	5.06 %

Gelblichweisse Nadelchen vom Schmelzpunkt $150-151^\circ$.



Zur Darstellung desselben wird das Nitrotoluidinsulfat (100 g) in Wasser (2500 g) und Schwefelsäure, 66° Bc. (250 g), gelöst, mit Eis gekühlt und unter tüchtigem Umschütteln langsam eine Lösung von Natriumnitrit (66 cbm von 52.5 pCt.) einlaufen gelassen. Man lässt zur vollständigen Diazotirung einige Zeit stehen und erhitzt dann langsam, so dass die Flüssigkeit erst nach Verlauf von etwa 3 Stunden zum Sieden kommt. Wenn keine Stickstoffentwicklung mehr stattfindet, lässt man erkalten; das entstandene Nitrokresol scheidet sich in hellgelben voluminösen Flocken ab, die abfiltrirt werden. Es findet nur ganz geringe Harzbildung statt und die Ausbeute ist daher, wie bei mehreren Versuchen gefunden wurde, eine nahezu theoretische. Das Filtrat, das noch Nitrokresol gelöst enthält, wurde mit Brom versetzt und so ein später zu beschreibendes Bromderivat erhalten.

Das Nitrokresol krystallisirt aus kochendem Lignoïn in langen, feinen, biegsamen, gelben Nadeln, die bei $106-108^\circ$ C. schmelzen.

Es löst sich schwer in kaltem, besser in kochendem Wasser. In Alkohol, Aether, Benzol ist es leicht löslich, schwer in Lignoïn und Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_3(NO_2)(OH)(CH_3)$		Gefunden	
C	54.90	—	54.6 pCt.
H	4.57	—	4.5 »
N	9.15	9.4	9.6 »

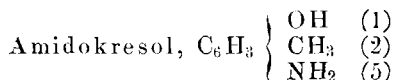
Das Nitrokresol löst sich mit rothgelber Farbe in Alkalien und wird durch Säuren wieder ausgefällt.

Das Kaliumsalz bildet gelbe Nadeln, das Ammoniumsalz gelblichweisse Nadeln und das Silbersalz grünlichgelbe Blättchen.

Bibromnitrokresol.

Durch Zusatz von Brom zu den Mutterlaugen des Nitrokresols wurde zuerst ein rothgelbes Oel ausgefällt, das nach mehrtägigem Stehen erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin wurde das Bibromnitrokresol in gelblichen Nadeln erhalten, die bei $91-92^0$ schmolzen. Dasselbe ist in Wasser kaum löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether, schwieriger in kochendem Ligroin.

Ber. für $C_6HBr_2(NO_2)(OH)CH_3$		Gefunden	
N	6.66		6.67 pCt.

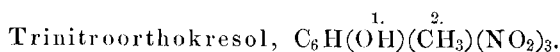


Durch Reduktion des Nitrokresols mit Zinn und Salzsäure, Ausfällen mit H_2S und Zersetzen des Chlorhydrates mit Na_2CO_3 wurde das Amidokresol erhalten. Dasselbe ist identisch mit dem von Wallach¹⁾ aus Metatolylendiamin erhaltenen.

Das salzsaure Salz krystallisirt in glänzend weissen Blättchen oder Nadeln. Der Schmelzpunkt des freien Amidokresols wurde übereinstimmend mit Wallach bei $159-161^0$ gefunden.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_3(OH)NH_2CH_3 \cdot HCl$		Gefunden	
N	8.7		8.4 pCt.
Cl	22.26		22.4 »



Wird Nitrotoluidin in zwei Molekülen Salpetersäure gelöst und unter Eiszusatz diazotirt, hierauf in heisse mässig concentrirte Salpeter-

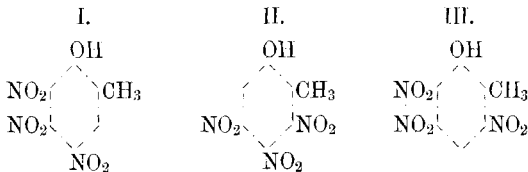
¹⁾ Diese Berichte XV, 2831.

säure (1.33 spec. Gew.) einlaufen gelassen und endlich aufgeköcht, so scheidet sich beim Erkalten ein gelbes Oel ab, das nach einiger Zeit erstarrt.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton unter Zusatz von Thierkohle erhält man orange gelbe dicke prismatische Krystalle.

Ber. für $C_6H(OH)(CH_3)(NO_2)_3$	Gefunden
C 34.56	34.69 pCt.
H 2.05	2.36 »
N 17.28	17.95 »

Das Trinitroorthokresol schmilzt bei 102° . Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Essigäther, sehr leicht in Chloroform. Es bildet mit Alkalien gelb gefärbte Salze. Es müssen in demselben benachbarte Nitrogruppen vorhanden sein, denn es kann ihm nur eine der drei folgenden Formeln zukommen:



Mit Natronhydrat, Ammoniak wird Nitrit abgespalten; mit Anilin bildet sich Diazoamidobenzol. Formel I scheint uns am wahrscheinlichsten.

Das Trinitrokresol bildet, wie die meisten Trinitrokörper mit Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphtalin, Molekularverbindungen.

Je ein Molekül Trinitroorthokresol und Naphtalin wurden in Aceton gelöst, leicht erwärmt, hierauf das Aceton verdunsten gelassen.

Die Doppelverbindung bildet gelbliche Nadelchen, die bei 102° erweichen und bei 106° schmelzen.

Bei längerem Erwärmen auf 100° entweicht alles Naphtalin und reines Trinitrokresol bleibt zurück.

Ber. für $C_6H(CH_3)(OH)(NO_2)_3 + C_{10}H_8$	Gefunden
Gewichtsverlust 34.50	34.20 pCt.

Farbstoffe aus Metamidokresol.

Die Metamidophenole bilden eine Zwischenstufe zwischen den Metadiaminen und Metadioxykörpern. Das Metaamidokresol und auch das von Bantlin¹⁾ aus Metanitrophenol durch Reduktion mit Zinn

¹⁾ Diese Berichte X, 2101.

und Salzsäure erhaltene Metamidophenol verhalten sich in ihren Reaktionen dem Metatoluylendiamin resp. Phenylendiamin absolut analog. Mit salpetriger Säure entstehen braune, in die Klasse der Bismarkbraune gehörende Farbstoffe, mit Diazoverbindungen Chrysoidine, die sich, da noch eine freie Amidogruppe vorhanden ist, nochmals diazotiren und mit Aminen, Phenolen, Phenolsulfosäuren, Oxyssäuren weiter combiniren lassen.

Mit Paraphenylendiamin und Homologen, mono- und disubstituirten Diaminen der gleichzeitigen Oxydation unterworfen giebt das Metaamidokresol eine neue Reihe von Neutralfarben; ähnliche Körper erhält man direkt durch Erhitzen mit Nitrosodimethylanilin.

Ueber diese, sowie über eine Anzahl anderer Farbstoffe, die sich aus Diaminen und Amidophenolen bilden, werden wir gelegentlich weiter berichten.

Mülhausen i/E. Ecole de Chimie

75. René Bohn und K. Heumann: Zur Charakteristik der Azophenole.

(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung ¹⁾ erwähnten wir das Verhalten des *p*-Azophenols gegen Salpetersäure und rauchende Schwefelsäure. Wie an der citirten Stelle angeführt worden ist, zerfällt *p*-Azophenol bei der Nitrirung, selbst in Eisessiglösung, unter völliger Abspaltung der Azogruppe und liefert nur Dinitrophenol (1.2.4). Im Nachfolgenden theilen wir die Resultate weiterer Untersuchungen über das Verhalten des *p*- und *o*-Azophenols gegen Reagentien mit.

Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Azophenolsulfosäure.

Da sich Phenole mitunter leichter nitriren, wenn man sie in Form von Sulfosäuren anwendet, so untersuchten wir das Verhalten der *p*-Azophenolmonosulfosäure gegen Salpetersäure. Die Sulfosäure wurde in warme Salpetersäure eingetragen und der Nitrokörper durch Wasser gefällt. Das etwas harzige Nitrirungsprodukt löste sich mit Leichtigkeit in Ammoniak und der aus dem krystallisirten Ammoniumsalz erhaltene Nitrokörper besass nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 113—114° C. und hatte alle Eigenschaften des 1.2.4 Dinitrophenols, welches schon durch Nitrirung des *p*-Azophenols erhalten worden war.

¹⁾ Diese Berichte XV, 3037.