

unbillige Bitte, da ich andauernd durch Publicationen gezeigt habe, dass ich in dieser Richtung weiter thätig bin. Die gleiche Bemerkung darf ich mir wohl an dieser Stelle bezüglich des Studiums der Einwirkung von Schwefel auf secundäre Amine und die damit zusammenhängenden Untersuchungen erlauben.

454. C. Ullmann: Zur Kenntniss des aus dem sog. flüssigen Dinitrotoluol darstellbaren Nitrotoluidins (F. P. 91.5⁰) und der sich hiervon ableitenden Verbindungen.

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen zu Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Herr A. Bernthsen hat vor einiger Zeit mitgetheilt, dass aus dem sog. flüssigen Dinitrotoluol sich durch Reduktion zwei Nitrotoluidine darstellen lassen¹⁾. Das eine bei 77.5⁰ schmelzende giebt eine Benzoylverbindung vom Schmelzpunkte 171⁰ und ist das schon bekannte Nitrotoluidin 1, 2, 4 (CH₃ · NO₂ · NH₂), welches aus dem festen Dinitrotoluol (F. P. 70.5⁰) s. Z. erhalten worden ist. Das andere Nitrotoluidin, wahrscheinlich schon von Cunerth auf gleichem Wege, aber in minder reiner Form erhalten²⁾, schmilzt bei 91.5, seine Benzoylverbindung bei 167—167.5⁰.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Bernthsen habe ich es nun unternommen, die Derivate und die Constitution dieses letzteren Nitrotoluidins zu untersuchen, und das Studium ist nun soweit durchgeführt worden, dass die erhaltenen Resultate hier kurz mitgetheilt sein mögen.

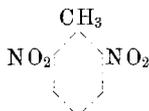
Was zunächst die Constitution des vorliegenden Nitrotoluidins betrifft, so hat schon Cunerth nachgewiesen, dass die Nitro- zur Methylgruppe in Orthostellung befindlich ist³⁾. Ich habe seinen bezüglichen Versuch wiederholt und kann bestätigen, dass das (durch Eliminirung der Amidogruppe) erhaltene Nitrotoluol durch Reduktion in Orthotoluidin übergeführt wird, welches durch seine charakteristischen Reaktionen leicht identificirt werden kann. — Wenn man nun bedenkt, dass bei der Bildung von Dinitrobenzol und festem Dinitro-

¹⁾ Diese Berichte XV, 3016.

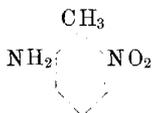
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 221.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 225.

toluol die zwei Nitrogruppen sich in *m*-Stellung orientiren, so erscheint auch in dem Dinitrotoluol, von welchem dies Nitrotoluidin sich ableitet, die *m*-Stellung der Nitrogruppen, d. h. die Constitution



sehr wahrscheinlich. Das Nitrotoluidin besässe also dann die Constitution 1 : 2 : 6 ¹⁾:



Ich habe für diese Anschauung nunmehr einen direkten Beweis erbringen können ²⁾. Ich habe zunächst aus dem Nitrotoluidin durch Diazotirung ein (neues) Nitrokresol (siehe unten) dargestellt, dies in ein (ebenfalls neues) Amidokresol übergeführt und dann die Amidogruppe nach der Griess'schen Reaktion eliminiert, entsprechend folgender Uebersicht:

- | | 1 | 2 | x |
|----|--|---------------|---------------|
| 1. | $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$ | NO_2 | NH_2 |
| 2. | $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$ | NO_2 | OH |
| 3. | $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3$ | NH_2 | OH |
| 4. | $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ | — | OH . |

So resultirte ein Kresol, welches sich mit Eisenchlorid nicht färbte und bei der Kalischmelze eine mit Eisenchlorid sich violett färbende Säure, also Salicylsäure lieferte. Mithin steht auch das OH in *o*-Stellung zu CH₃, d. h. in dem Ausgangsmaterial befinden sich Methyl- und Amidogruppe in Orthostellung, weshalb dieses ein 1, 2, 6 (oder *v-s*-) Nitrotoluidin ist.

Ein anderer Beweis hierfür wird weiter unten beim Toluylen-diamin erwähnt werden.

Nitrotoluidin, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$ (1 : 2 : 6). Ueber die Eigenschaften dieses Nitrotoluidins sei zunächst hier Einiges nachgetragen. Es krystallisirt aus viel heissem Wasser in prachtvollen, viele

¹⁾ Schon Cunerth hat darauf hingewiesen, dass die Constitution 1 : 2 : 5 oder 1 : 2 : 6 wahrscheinlich sei.

²⁾ Auch von anderer Seite sind, nach Erscheinen der Mittheilung des Hrn. Bernthsen, Betrachtungen über die Constitution dieses Toluidins angestellt worden, ohne dass ein zwingender Beweis geführt worden wäre; man vergleiche A. Claus und H. Becker (diese Berichte XVI, 1597).

Centimeter langen, gelben, seideglänzenden Nadeln. Es ist in Alkohol und Aether, sowie in Benzol sehr leicht löslich. Die Analyse ergab (Bernthsen):

	Ber. für $C_7H_8N_2O_2$	Gefunden
C	55.27	55.13 pCt.
H	5.26	5.53 »

Das salzsaure Salz, $C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2, HCl$, lässt sich aus verdünnter salzsaurer Lösung sehr schön in flachen, dicken, langen, glasglänzenden Prismen krystallisirt erhalten. Es ist in heissem Wasser leicht, auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Krystalle dürfen nicht mit Wasser gewaschen werden, da sie sonst Dissociation erleiden und unter Gelbfärbung trübe werden. Dem entsprechend krystallisirt aus einer Lösung des neutralen Salzes in heissem Wasser, wenn man keine Salzsäure zusetzt, theilweise freie Base. Beim Erhitzen über 80° entweicht die Salzsäure (bei 110° vollständig). Die Analyse ergab (Bernthsen):

	Ber. für $C_7H_9N_3O_2Cl$	Gefunden
Cl	18.82	18.74 pCt.

Das schwefelsaure Salz, durch Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure erhalten, ist in kaltem Wasser relativ schwer löslich. Es bildet kleine, derbe Krystalle, welche, wie das salzsaure Salz, mit reinem Wasser etwas dissociiren, desgleichen mit Alkohol.

Die Acetylverbindung, $C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot NH(C_2H_5O)$, wird erhalten aus der Base durch Einwirkung von Acetylchlorid in ätherischer Lösung, wobei sie sich grossentheils neben gebildetem salzsaurem Salze der Base abscheidet. Sie lässt sich von diesem, da sie in kaltem Wasser schwer löslich ist, leicht durch Krystallisation aus angesäuertem heissen Wasser trennen, in welchem sie ziemlich löslich ist. Sie krystallisirt beim Erkalten in prächtigen, mehrere Centimeter langen, farblosen, glänzenden Nadeln, während das salzsaure Salz der Base in Lösung bleibt. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $157.5-158^{\circ}$ (Cunerth giebt für die Acetylverbindung seines Nitrotoluidins den F. P. 155.5°).

Das Benzoyl-v-s-Nitrotoluidin, $C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot NH \cdot C_7H_5O$, ist bereits früher von A. Bernthsen beschrieben worden. Sein Schmelzpunkt liegt bei $167-167.5^{\circ}$ (Cunerth giebt $145-146^{\circ}$ an). Es ist in heissem Wasser nur sehr wenig löslich. Kochendes alkoholisches Kali verseift die Verbindung langsam, doch bleibt, bei Anwendung der berechneten Menge Alkali, selbst bei längerem Kochen stets ein Theil der Verbindung unverändert, so dass man zur Verseifung zweckmässiger mit concentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt.

Salzsaures Toluylendiamin, $C_7H_6NH_2 \cdot NH_2, HCl$. Nitrotoluidin wird mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorür

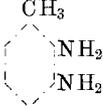
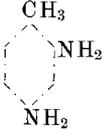
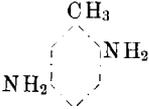
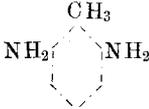
auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich zur Trockne gedampft. Die trockene Masse wird in viel Wasser gelöst, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gesättigt und so das Zinn gefällt. Aus dem auf dem Wasserbade eingengten Filtrate krystallisiren auf Zusatz von concentrirter Salzsäure schöne, dicke, farblose Nadeln. Dieselben werden abgesogen, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Mutterlauge lässt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure abermals Kryställchen fallen, welche etwas bräunlich gefärbt sind, die aber durch Waschen mit absolutem Alkohol und Aether nahezu entfärbt werden. Die späteren, durch Eindampfen gebräunten Mutterlauge werden mit Thierkohle gekocht und die Kryställchen ebenfalls mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Salz ist in Wasser ungemein leicht löslich. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_7H_{11}N_2Cl$	Gefunden
Cl 37.5	37.9 pCt.

Toluylendiamin. Zur Gewinnung des freien Diamins wurde das erhaltene salzsaure Toluylendiamin mit ungefähr der doppelten Menge gebrannten Kalks innig zusammengerieben und die Masse in ein Retörtchen von schwerschmelzbarem Glase gebracht. Alsdann wurde zunächst schwach erwärmt, um das sich bildende Wasser möglichst für sich auszutreiben, alsdann stärker erhitzt; es ging eine anfangs nahezu farblose, später gelbliche bis bräunliche, krystallinisch erstarrende Masse über. Dieselbe wird durch Aufstreichen auf porösen Thon von etwas anhaftendem (braunem) Oel befreit, wodurch dieselbe bedeutend heller wird, alsdann mit möglichst wenig Aether extrahirt, wobei die grösste Menge der Base als krystallinisches nahezu weisses Pulver zurückbleibt. Löst man das so erhaltene Toluylendiamin $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot NH_2$ (1 : 2 : 6) in heissem Wasser, so krystallisiren prismatische, weisse bis gelbliche, einem schiefwinkligen Systeme angehörige Kryställchen aus. Der Schmelzpunkt der bei 40^0 getrockneten Substanz lag bei 103.5^0 C. (uncorrig.). Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_7H_6(NH_2)_2$	Gefunden
C 68.85	69.30 pCt.
H 8.19	8.38 »

Es liegt also hier ein neues Toluylendiamin vor, welchem nach Obigem die Constitution $CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 6$ zukommt. Dieses Toluylendiamin ist das einzige seither unbekannte vom *o*-Nitrotoluol resp. von einem *o*-Nitrotoluidin sich ableitende Diamin, so dass seine Constitution auch schon aus seiner Verschiedenheit von den drei übrigen *o*-Amidotoluidinen hervorgeht. Es ist dies aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

γ -Toluyldiamin F. P. 80 ⁰	α -Toluyldiamin F. P. 99 ⁰	E-Toluyldiamin F. P. 64 ⁰	Neues Toluyldiamin F. P. 103.5 ⁰
			

Das neue Toluyldiamin scheint beständiger als andere seiner Isomeren zu sein. Die wässrige Lösung bräunt sich langsam an der Luft. Der Charakter der Base als Diamin der Metareihe zeigt sich in ihren Reaktionen; so färbt sich die schwefelsaure Lösung beim Versetzen mit einem Tropfen Kaliumnitritlösung sofort gelbbraun. Ferner giebt das Toluyldiamin mit salzsaurem *p*-Nitrosodimethylanilin, in geeigneten Verhältnissen zusammengebracht, eine erst grüne, dann dunkelblaue Färbung, welche beim längeren Stehen in violett überging, — wie Aehnliches von O. N. Witt beim gewöhnlichen (1, 2, 4) Toluyldiamin beobachtet worden ist. Mit Eisenchlorid färbt sich das Toluyldiamin 1, 2, 6 tief braun, ebenso durch chromsaures Kali und concentrirte Schwefelsäure.

Nitrokresol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot OH$ (1:2:6). Durch Diazotirung lässt sich aus obigem Nitrotoluidin leicht ein neues Nitrokresol gewinnen. Folgendes Verfahren hat sich als besonders geeignet bewährt:

Je 7.6 g Nitrotoluidin werden in einem Gemisch von

27.4 g concentrirter Schwefelsäure und

ca. 250 g Wasser unter Erwärmen

gelöst, die Lösung abgekühlt und dabei gut umgeschüttelt, um das sich ausscheidende Sulfat fein vertheilt zu erhalten; alsdann wird in die durch Eis stark gekühlte Masse 3.7 g $NaNO_2$ in ca. 30 ccm H_2O gelöst langsam eingetröpfelt. Nach mehrstündigem Stehen wurde langsam erwärmt, so dass die Flüssigkeit erst nach etwa 3 Stunden ins Sieden geräth. Nachdem die Gasentwicklung, die schon ziemlich früh beginnt, beendet ist, wird heiss von wenig entstandenem braunen Harz abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisiren aus der klaren hellgelben Lösung schöne hellgelbe flockige Massen aus, welche schon fast chemisch reines Nitrokresol darstellen und in der Regel ohne Weiteres verwendet werden können. Die Ausbeuten betragen bei mehreren Operationen ca. 76 pCt. der theoretischen; man kann sehr wohl 15 g Nitrotoluidin auf einmal verarbeiten. — Das Nitrokresol besitzt eine schöne hellgelbe Farbe und ist von intensiv süßem Geschmack. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in schönen gelben wolligen Nadelchen. In Al-

kohol und Aether ist es leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 142—143°; schon gegen 140° beginnt es zu erweichen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_7NO_3$	Gefunden
C	54.90	54.55 pCt.
H	4.57	4.51 »

Das Nitrokresol scheint nur leicht zersetzbare Salze zu bilden. So löst es sich z. B. in Baryhydratlösung und in Natronlauge mit intensiv gelbrother Farbe.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von Nitrokresol mit Aether, so geht dasselbe in den Aether, auf Zusatz von Natronlauge wird der Aether beim Umschütteln farblos, während sich das Wasser rothgelb färbt, ein Beweis für den sauren Charakter des Nitrokresols. Indessen konnten die Alkaliverbindungen nicht isolirt werden. Mit salpetersaurem Silber entsteht ein weisser Niederschlag, der in Ammoniak schwer löslich ist und aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt ein Gewirr von kleinen Nadelchen darstellt.

Salzsaures Amidokresol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2 \cdot OH$, HCl. Das Nitrokresol wird mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Zinnchlorürlösung auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse vollkommen klar wird; die Reduktion tritt ziemlich rasch ein. Hierauf wird der grösste Theil der überschüssigen Salzsäure durch Eindampfen bis fast zur Trockne verjagt und in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das farblose Filtrat wird im Wasserstoffstrome stark eingeeengt und färbt sich dabei hellbraun. Beim Erkalten der ganz concentrirten Lösung scheiden sich schöne glasglänzende Nadeln ab, welche abgesaugt, mit ganz wenig concentrirter Salzsäure gewaschen und dann auf Thon im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Mutterlaugen werden rasch fast völlig eingedampft und im Vacuum-exsiccator vollends zur Trockne gebracht; es hinterbleibt eine bräunliche Krystallmasse von noch fast reinem Salz, welche zur Weiterverarbeitung meist noch genügend rein ist.

Das salzsaure Amidokresol stellt schöne weisse, meist schwach röthlich gefärbte Nadeln dar. Es sublimirt vollkommen weiss. Dasselbe ist, so lange es unrein ist, sehr leicht zersetzlich, namentlich färbt es sich in Lösung oder in feuchtem Zustande rasch gelb bis tief braun; in trockenem und reinem Zustand ist es recht beständig. Das salzsaure Amidokresol ist in Wasser und Alkohol ungemein leicht löslich und fällt aus alkoholischer Lösung durch Aether wieder — aber leicht als Syrup — aus.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_7H_{10}NOCl$	Gefunden
C	52.66	52.84 pCt.
H	6.27	6.66 »

Amidokresol, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot NH_2(1:2:6)$. 1 g salzsaures Amidokresol (1 Molekül) wird mit 1.59 g (1 Molekül) sauren kohlen-sauren Natrons in concentrirter wässriger Lösung zusammengebracht, wobei Aufbrausen eintritt. Die klare Flüssigkeit wird mehrfach (4—6 Mal) mit Aether ausgeschüttelt, die ätherischen Lösungen abgehoben und der Aether abdestillirt. Es hinterblieb eine dicke Flüssigkeit, die nach dem Erkalten schnell zu einem Magma von nahezu farblosen, concentrisch gruppirten Nadelchen erstarrte. Die Kryställchen färben sich an der Luft rasch röthlich bis bräunlich. Der Schmelzpunkt eines annähernd reinen Präparates lag bei 124—128°.

Das Amidokresol ist in kaltem Wasser schwer, auch in Aether nicht sehr leicht löslich. Natronlauge und Ammoniak lösen es ohne bemerkenswerthe Färbung. Erhitzt man Amidokresol mit concentrirter Schwefelsäure und giesst die Masse in Wasser, so zeigt die Lösung im auffallenden Licht grüne, im durchfallenden fleischrothe Färbung. — In Anbetracht der bekannten leichten Zersetzlichkeit der Amidokresole wurden keine grösseren Mengen der freien Base dargestellt; jedoch scheint dies mit verhältnissmässig geringer Schwierigkeit ausführbar zu sein.

Dioxytoluol 1, 2, 6, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot OH$. Aus den beschriebenen Verbindungen muss, der Theorie nach, ein Dioxytoluol von der Constitution 1, 2, 6 resultiren. Es wurden daher zur Gewinnung desselben einige Versuche angestellt, wobei die Vorschriften innegehalten wurden, welche Nevile und Winther ¹⁾ zur Darstellung mehrerer Dioxytoluole gegeben haben.

5 g salzsaures Amidokresol wurden in das noch heisse Gemenge von 65 g concentrirter Schwefelsäure und dem gleichen Volum Wasser eingetragen; hierauf wurde Luft durch die Masse geblasen, um die frei gewordene Salzsäure zur grössten Menge zu entfernen. Nach dem Vermischen mit 500 g Wasser wird aussen durch Kältemischung, innen durch eingeworfenes Eis gekühlt und 2.4 g salpetrigsäures Natron, gelöst in ca. 100 ccm Wasser, langsam zugetröpfelt; die Masse wird tiefbraun. Nachdem Alles zugesetzt, wurde langsam erwärmt. Die entstandene Diazoverbindung ist offenbar leicht zersetzlich, da die Stickstoffentwicklung schon bei ca. 15° beginnt; innerhalb 2 Stunden wurde die Temperatur 95° C. erreicht. Nachdem die Gasentwicklung beendet, wurde filtrirt und mit Aether mehrfach ausgeschüttelt. Die tiefrothe ätherische Lösung wird getrocknet, der Aether abdestillirt und der braune ölige Rückstand aus einem kleinen Retörtchen der Destillation unterworfen. Das Uebergehende repräsentirte eine wässe-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2981.

rige Flüssigkeit und ein röthliches Oel und erstarrte im Exsiccator strahlig krystallinisch. Jedoch war die Ausbeute ungemein gering, entsprechend den in analogen Fällen von andern Forschern gemachten Erfahrungen; der grösste Theil des Retorteninhaltes verkohlte. Immerhin bestand das Destillat im Wesentlichen aus dem gewünschten Dioxytoluol, so dass es mir möglich ist, wenigstens Einiges über dasselbe anzugeben.

Zunächst wurde die erhaltene Masse zur weiteren Reinigung auf Thon gestrichen, wodurch dieselbe bedeutend heller wurde, und alsdann aus Benzol umkrystallisirt; so erhalten, bildete das Dioxytoluol kleine fast farblose Nadelchen von schwach bräunlichem Stich, welche zwischen 63 und 66° schmolzen.

Das Dioxytoluol 1, 2, 6 ist von beissendem Geschmack und phenolartigem Geruch; es ist in Wasser leicht löslich, sehr leicht auch in Alkohol, und zeigt die folgenden Reaktionen.

Natronlauge löst dasselbe leicht und fast farblos auf.

Ebenso Ammoniak, doch wurde diese Lösung allmählich schwach schmutzig blau.

Mit Bromwasser entsteht eine weisse Fällung.

Mit Chlorkalklösung entsteht eine prächtig fuchsinrothe Färbung, welche aber rasch in eine gelbbraune überging.

Mit Chloroform und Natronlauge erwärmt giebt dies Dioxytoluol eine rosenrothe Lösung.

Es reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Als es mit Phtalsäureanhydrid erhitzt wurde, und die so erhaltene Masse in Natronlauge gelöst wurde, zeigte diese verdünnte Lösung im durchfallenden Lichte schön rosenrothe Färbung, im auffallenden Lichte die grüne Färbung des Resorcinfluoresceins.

Es sind bisher, das α - und β -Isorcine mitgerechnet, 6 Orcine bekannt geworden; also der Zahl nach alle theoretisch möglichen. Es muss aber in Anbetracht der geringen Ausbeute noch unentschieden gelassen werden, ob die eben beschriebene Substanz mit einem der beiden Isorcine identisch ist; bis auf den abweichenden Schmelzpunkt zeigte das γ -Isorcine mit ihr grosse Aehnlichkeit. Welche Verhältnisse hier obwalten, muss eine künftige Untersuchung lehren.

Hr. Prof. Bernthsen hatte die grosse Freundlichkeit, mir das Ausgangsmaterial zu vorliegender Arbeit zur Verfügung zu stellen, und es ist mir eine angenehme Pflicht, demselben sowohl hierfür, als auch für die vielfache Unterstützung bei der Ausführung dieser Versuche meinen besten Dank auszusprechen.