

Menge bei der Nitrirung des Toluols stets entsteht. Da nun das Metanitrotoluol, nach den Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg¹⁾, weit schwieriger in einen Dinitrokörper übergeht, als die beiden anderen Nitrotoluole, so reichert es sich in den flüssigen Nebenproducten der Behandlung des Rohnitrotoluols mit Salpetersäure an, während das sehr leicht angreifbare Orthonitrotoluol aus denselben fast ganz verschwindet.

Auch das Trinitrotoluol vom Schmelzpunkt 82° kommt in geringer Menge in dem untersuchten Gemische, wie in demjenigen von Claus und Becker, vor.

268. E. Nölting und E. Wild: Directe Ueberführung primärer Amine in Mononitrophenole.

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Griess im Laufe seiner classischen Untersuchungen über die Diazoverbindungen wies nach, dass dieselben, wenn sie mit Salpetersäure erwärmt werden, in zweifach nitrirte Phenole übergehen. Diese Reaction ist seither mehrfach studirt worden und hat sogar technische Verwendung gefunden (Binitronaphtol aus α -Naphtylamin). Es schien uns von einigem Interesse, zu versuchen, ob bei Anwendung von nur einem Molekül Salpetersäure sich eventuell auch Mononitrophenole bilden würden. Es ist dies in der That der Fall beim Anilin, den beiden Toluidinen und dem α -Naphtylamin, mit welchen wir die Versuche angestellt haben. Mit Paratoluidin ist die Ausbeute sogar eine sehr gute, so dass man sich auf diesem Wege jedenfalls am schnellsten Mononitroparakresol darstellen kann. Wir haben in allen Fällen ungefähr auf die gleiche Weise gearbeitet, so dass wir uns begnügen werden beim Anilin genauere Angaben zu machen.

Ueberführung von Anilin in Mononitrophenol.

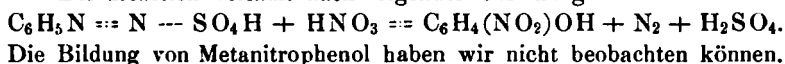
Man löst 93 g Anilin in 150—200 g Schwefelsäure von 66° Bé und 2 L Wasser, giebt zu der mit Eis gekühlten Lösung Natriumnitrit 69 g, lässt einige Zeit stehen, fügt dann hinzu Salpetersäure von 1.335 119 g (= 63 g Salpetersäure) und erhitzt am Rückfluss-

¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 1.

kühler, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Sodann kehrt man den Kühler um und destilliert das Orthonitrophenol mit den Wasserdämpfen ab; im Rückstand bleibt das Paranitrophenol, welches durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser rein erhalten wird. Die beiden Isomeren bilden sich ungefähr in gleichen Mengen. Bei dem ersten Versuche erhielten wir 20 g Ortho- und 15 g Paranitrophenol.

Bei späteren von Praktikanten des hiesigen Laboratoriums angestellten Versuchen war die Ausbeute noch besser. Das Verfahren dürfte sich möglicherweise zur praktischen Darstellung der Nitrophenole ausarbeiten lassen.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Paratoluidin

wurde in gleicher Weise wie Anilin behandelt, nur dass 107 g (das Molekulargewicht der Base in Grammen) in Arbeit genommen wurden. Mit den Wasserdämpfen destilliert Metanitroparakresol $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{4}{\text{OH}})(\overset{8}{\text{NO}_2})$, das durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol rein und bei 33.5° schmelzend erhalten wurde. Ausbeute circa 75 g. Im Rückstand findet sich neben etwas Theer Binitrokresol; dem entsprechend ist in dem Destillat auch etwas Kresol enthalten.

Orthotoluidin

lieferte mit Wasserdampf flüchtiges bei 69.5° schmelzendes Metanitroorthokresol $\text{C}_6\text{H}_3(\overset{1}{\text{CH}_3})(\overset{3}{\text{OH}})(\overset{5}{\text{NO}_2})$. Im Rückstand blieb Binitroorthokresol. Die Ausbeute war keine besonders günstige.

α -Naphthylamin

ergab neben Dinitronaphtol das bei 128° schmelzende, mit Wasserdampf flüchtige Orthonitronaphtol $\text{C}_{10}\text{H}_6(\overset{1}{\text{OH}})(\overset{3}{\text{NO}_2})$, welches wir durch Analyse des Baryumsalzes $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}]_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ identificirten.

	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	10.52	10.48
Ba (wasserfreies Salz)	29.21	29.02

Die Ausbeute war gering; das bei 164° schmelzende Isomere haben wir nicht aufgefunden.

Fügt man zu der schwefelsauren Lösung der Diazoverbindung Salpeter statt freier Salpetersäure, so erhält man selbst bei stark

überschüssiger Schwefelsäure hauptsächlich Phenol neben nur wenig Nitrophenol. Die verdünnte Schwefelsäure scheint unter diesen Bedingungen die Salpetersäure nur unvollständig in Freiheit zu setzen.

Die erwähnten Beispiele zeigen, dass man sehr wohl direct aus den Aminon Mononitrophenole erhalten kann; es sind dieselben, die man aus den Phenolen selbst erhält. Es ist wahrscheinlich, dass durch eingehenderes Studium der Bedingungen die erwähnte Reaction in manchen Fällen Ausbeuten liefern wird, die sie zu einer brauchbaren Darstellungsmethode machen werden.

Mülhausen i./E., Ecole de Chimie.

269. E. Nölting und E. Weingärtner: Zersetzungsproducte von chlorwasserstoffsäurem Acetanilid bei verschiedenen Temperaturen.

(Eingegangen am 30. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Darstellung des chlorwasserstoffsäuren Acetanilids wurde reines Acetanilid in Aceton gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet; es tritt dabei ziemlich starke Erwärmung ein. Nachdem die Lösung übersättigt war, liessen wir langsam erkalten. Das salzsaure Salz scheidet sich in Form von länglichen biegsamen Nadeln aus. Nach dem Filtriren trocknet man mittelst eines trockenen Luftstromes, um die anhängende Salzsäure und das Aceton zu entfernen.

Die Analyse stimmte auf die Formel $\left(\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{COCH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right)_2 \cdot \text{HCl}$.

	Berechnet	Gefunden	
HCl	11.94	11.5	11.9 pCt.

Das Salz zersetzt sich schon in der Kälte mit Wasser in Acetanilid und Salzsäure. An der Luft zieht es stark Wasser an und bildet nach längerer Zeit salzsaures Anilin und Essigsäure. Beim Erhitzen für sich allein im offenen Gefässe tritt ebenfalls Zersetzung ein.

I. Versuch. Wir erhitzen nun das so erhaltene Salz in geschlossenen Röhren während einer halben Stunde auf 250°. Der Röhreninhalt stellte eine krystallinische Masse dar; dieselbe wurde mit Salzsäure aufgenommen und mit Natronlauge gefällt. Es fiel eine feste Base aus, die filtrirt und umkrystallisirt schöne weisse Nadeln bildete und den Schmelzpunkt 132° zeigte. Auch die übrigen Eigen-