

mindertem Druck führt, so muss man daraus schliessen, dass die Traubensäureäther bei diesen Temperatur- und Druckverhältnissen zerfallen in Links- und Rechtsweinsäureäther, die sich bei der Abkühlung der Dämpfe wieder zu Traubensäureäther vereinigen.

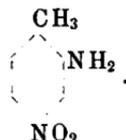
Noch in einer anderen Beziehung ist die Dampfdichtebestimmung des Traubensäureäthyläthers von Bedeutung, nämlich für die Frage nach der Molekulargrösse der Fumarsäure. Nach der in der Abhandlung »Ueber Tanatar's Trioxymaleinsäure« von Kekulé und Anschütz¹⁾ ausgesprochenen Hypothese, dass die Fumarsäure aus Links- und Rechtsmaleinsäure bestehe, ist das Fumarsäuremolekül als doppelt so gross anzusehen, wie man es seither annahm. Aus den Dampfdichtebestimmungen des Fumarsäureäthyläthers und des Maleinsäureanhydrids, die auf die einfachen Formeln stimmende Werthe ergaben, hatten dagegen Hübner und Schreiber früher den Schluss gezogen, »dass die Fumar- und Maleinsäure gleiche Atomgewichte haben«. Abgesehen davon, dass man überhaupt nicht ohne Weiteres berechtigt ist, aus der Dampfdichte eines Körpers einen Schluss auf seine Molekulargrösse in festem oder flüssigem Zustand zu ziehen, so wird für die Fumarsäure durch die auf die einfache Formel stimmende Dampfdichte des Aethers der Traubensäure, in welche die Fumarsäure durch Kaliumpermanganat übergeht, der von Hübner und Schreiber formulirte Einwand gegen die Annahme der verdoppelten Formel definitiv beseitigt.

Bonn, den 10. Mai 1885.

285. H. Limpricht: Ueber Nitrotoluidine.

(Eingegangen am 15. Mai.)

1. Darstellung des Nitrotoluidins,



Nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg²⁾ wird bei der Behandlung des bei 70.5° schmelzenden Dinitrotoluols, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{NO}_2} \cdot \overset{4}{\text{NO}_2}$, mit weingeistigem Schwefelammonium in der Kälte ein bei 77.5° schmelzendes Nitrotoluidin, $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{NO}_2} \cdot \overset{4}{\text{NH}_2}$, erhalten. Ich hielt es für wahrscheinlich, dass neben

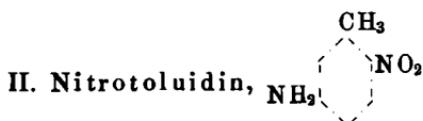
1) Diese Berichte XIV, 717.

2) Ann. Chem. Pharm. 155, 14.

diesem Nitrotoluidin auch noch das zweite, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{4}{NO_2}$, entstehen würde, was der Versuch bestätigte.

Verfährt man genau nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg und leitet in die gut abgekühlte, mit Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung des reinen Dinitrotoluols Schwefelwasserstoff, so bildet sich in der That nur das bei 77.5° schmelzende Nitrotoluidin, das nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist sogleich den richtigen Schmelzpunkt besitzt. Wird dagegen während des Einleitens des Schwefelwasserstoffs die Lösung im Wasserbade so stark erwärmt, dass der Weingeist langsam überdestillirt, so ist das Product ein Gemenge der beiden Nitrotoluidine, die aus dem angewandten Dinitrotoluol entstehen können. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Ammoniaks wurde der Rückstand mit heisser Salzsäure ausgezogen und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag konnte durch mehrmaliges Umkrystallisiren nicht auf constanten Schmelzpunkt, der stets zwischen 60° und 68° schwankte, gebracht werden. Uebergiesst man aber das Gemenge der Basen mit warmer, sehr verdünnter Salzsäure, so geht das Nitrotoluidin $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$ (77.5°) in Lösung, und es bleibt die salzsaure Verbindung des Nitrotoluidins $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$ zurück. Das aus diesem Rückstand mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Nitrotoluidin krystallisirt aus heissem Alkohol in bräunlich gelben, bei 107° schmelzenden Prismen.

Dieses Nitrotoluidin ist schon von Nölting und Collin¹⁾ dargestellt, welche dieselbe Strukturformel für dasselbe annahmen. Aus dem *o-p*-Dinitrotoluol kann neben dem bei 77.5° schmelzenden Nitrotoluidin auch nur noch dieses entstehen, dessen Constitution endlich noch durch Elimination der Amidogruppe bestätigt wurde: Zu dem in Salpetersäure von 1.40 spec. Gewicht suspendirten Nitrotoluidin wurde salpetrige Säure geleitet, die Lösung in das zehnfache Volum absoluten Alkohols gegossen und erwärmt, dann mit Wasser gefällt und das sich abscheidende, schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrende Oel mit Wasserdämpfen überdestillirt. Die schön weissen Krystalle besaßen den Schmelzpunkt des *p*-Nitrotoluols: 54° .



Bei der Darstellung des Dinitrotoluols durch Eintragen von Toluol in rauchende Salpetersäure und Vermischen der Lösung mit dem

¹⁾ Diese Berichte XVII, 268.

gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung¹⁾, entsteht auch ein Dinitrotoluol $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NO_2$, das zwar nicht isolirt, aber in das Nitrotoluidin von oben angeführter Structur verwandelt wurde. Das mit Wasser gefällte Gemenge der Dinitrotoluole wurde so lange aus Weingeist umkrystallisirt, als sich noch Krystalle des bei 70.5° schmelzenden Dinitrotoluols absetzten, dann die letzte ölige Mutterlauge zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Nitrotoluol mit Wasserdampf destillirt und der im Destillationsgefäß bleibende Rückstand mit weingeistigem Schwefelammonium in der Wärme behandelt. Das nach Verdunsten des Weingeistes bleibende Reductionsproduct wurde mit Salzsäure ausgezogen, die salzsaure Lösung mit Ammoniak ausgefällt und der Niederschlag wiederholt aus heissem Wasser und verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

Man erhält so gelbe oder röthlichgelbe Nadeln, die constant bei 53° schmelzen, sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Durch fractionirtes Ausziehen mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure konnte ein Nitrotoluidin mit anderem Schmelzpunkt nicht aus ihnen gewonnen werden.

100 g der wässrigen Lösung enthielten nach 9 Tagen bei 13° 0.079 g Nitrotoluidin.

0,4082 g lieferten 55.09 pCt. C und 5.54 pCt. H.
0,276 g » 18.27 » N (nach Dumas Methode).

	Berechnet für $C_7H_6N_2O_2$	Gefunden
C	55.25	55.09 pCt.
H	5.26	5.54 »
N	18.42	18.27 »

Mit Säuren bildet dieses Nitrotoluidin gut krystallisirende Salze $C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ (wasserfrei). Farblose, büschelförmig vereinigte Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

0.350 g lieferten 18.39 pCt. Chlor. — Berechnet = 18.67 pCt. Chlor. $[C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2]_2H_2SO_4$; (wasserfrei). Tafeln, die leicht in heissem, etwas schwerer in kaltem Wasser, wenig in Alkohol löslich sind.

0.3183 g lieferten 24.31 pCt. Schwefelsäure. — Berechnet = 24.27 pCt. Schwefelsäure.

Nitroacettoluid, $C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot C_2H_3O \cdot NH$. Es entsteht beim Erwärmen des Nitrotoluidins mit Essigsäureanhydrid oder längeren Kochen mit Eisessig und krystallisirt aus diesen Lösungen nach Zusatz von Wasser in gelblichweissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. In kaltem Wasser ist es nicht, in heissem Wasser und verdünntem Alkohol schwer, in starkem Alkohol leicht löslich. Schmelzp. 136° .

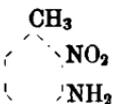
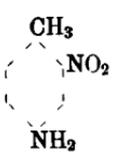
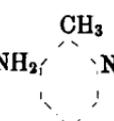
¹⁾ Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 13.

0.324 g lieferten 55.58 pCt. Kohlenstoff und 5.54 pCt. Wasserstoff.

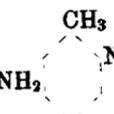
	Berechnet	Gefunden
C	55.66	55.58 pCt.
H	5.15	5.54 »

Zur Bestimmung des Ortes der Nitrogruppe wurde dieses Nitrotoluidin so wie vorhin beschrieben diazotirt und die Diazoverbindung mit absolutem Alkohol zerlegt. Das mit Wasserdampf überdestillirte Nitrotoluol erstarrte nicht in einer Kältemischung von Kochsalz und Schnee, war also *o*-Nitrotoluol, was auch durch seine Umwandlung in eine alle Eigenschaften des *o*-Toluidins besitzende Basis bestätigt wurde.

Von den Nitrotoluidinen, deren Nitrogruppe die Orthostellung einnimmt, sind schon bekannt:

1. , Schmp. 133—134°. Nitracetoluid. Schmp. 101°.
2.  » 77.5° » » 160°.
3.  » 94° » » 155°.

Es bleibt also für das hier beschriebene Nitrotoluidin übrig:

4.  , Schmp. 53°. Nitracetoluid. Schmp. 136°.

III. Verhalten einiger Nitrotoluidine gegen reducirende Substanzen.

Von Haarhaus¹⁾ ist zuerst aus dem *m*-Nitroanilin durch Behandlung der weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam ein

Hydrazoanilin, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \end{array}$, dargestellt worden und später

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 135, 162.

von Buckney¹⁾ aus dem Nitrotoluidin $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$ (70.5°) nach derselben Methode:

Azoxytoluidin,	$C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot \overset{\cdot}{N} \cdot \overset{\cdot}{O}$;	Schmelzpt. 148°
	$C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot \overset{\cdot}{N}$		
Azotoluidin,	$C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot \overset{\cdot}{N}$;	159°
	$C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot \overset{\cdot}{N}$		
Hydrazotoluidin,	$C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot NH$;	180°
	$C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot \overset{\cdot}{N}$		

In einigen Fällen ist die Reduction mit Zinkstaub und weingeistigem Kali bequemer auszuführen als mit Natriumamalgam. So braucht man zu einer weingeistigen Lösung des *m*-Nitroanilins unter Erwärmen und Umschütteln nur so lange abwechselnd weingeistiges Kali und Zinkstaub in kleinen Portionen einzutragen, bis lebhaftere Wasserstoffentwicklung eintritt, dann zu filtriren und vom Filtrat entweder den grössten Theil des Alkohols abzudestilliren, oder es in heisses Wasser einfließen zu lassen, um sogleich eine reichliche Ausbeute an Hydrazoanilin zu erhalten, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle vollkommen rein ist. — Handelt es sich darum, die zwischen der Nitro- und Hydrazoverbindung liegenden Producte zu erhalten, dann ist allerdings das Natriumamalgam dem Zinkstaub vorzuziehen.

Von den Nitrotoluidinen wurden untersucht:

1. $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$; (Schmelzpt. 114°). Natriumamalgam, Zinkstaub und weingeistiges Kali verwandeln es auch bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen sogleich in Toluyldiamin (Schmelzpt. 88.5°).

2. $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{3}{NH_2}$; (Schmelzpt. 133°). Alle oben genannten Reducionsmittel liefern harzige Producte.

3. $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{3}{NO_2}$; (Schmelzpt. 127°). Es verhält sich wie die vorhergehende Verbindung.

4. $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{4}{NO_2}$; (Schmelzpt. 107°). Mit Natriumamalgam wurden aus dieser Verbindung erhalten, welche den von Buckney aus dem Nitrotoluidin, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$, dargestellten entsprechen.

Das Nitrotoluidin wurde durch Reduction mit Schwefelammonium in der Wärme aus dem bei 70.5° schmelzenden Dinitrotoluol, oder

¹⁾ Diese Berichte XI, 1451.

durch Nitriren des *o*-Toluidins mit Salpeterschwefelsäure¹⁾ gewonnen.

Azoxytoluidin, $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} \\ \vdots \\ \text{O} \end{matrix}$. In die concentrirte, kalt

gehaltene, alkoholische Lösung des Nitrotoluidins wird sehr langsam in kleinen Portionen Natriumamalgam eingetragen, bis die Lösung durch Ausscheidung von gelben Krystallen erstarrt; es ist vortheilhaft, von Zeit zu Zeit die Natronlauge mit Essigsäure abzustumpfen. Die Krystalle werden aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt.

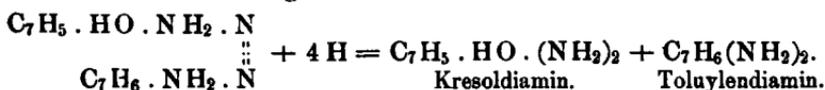
Die Verbindung bildet lange, seidenglänzende, gelbe oder gelbrothe Nadeln, die bei 168° zu einem rothen Oele schmelzen, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure bilden sie gut krystallisirende Salze.

Oxyazotoluidin, $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5 \cdot \text{HO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} \\ \vdots \\ \text{C}_7\text{H}_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{N} \end{matrix}$. Dieselbe Umlagerung

der Atome, welche von Wallach und Belli²⁾ und von Wilsing³⁾ bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Azoxybenzol beobachtet wurde, erleidet das Azoxytoluidin bei gleicher Behandlung. Eine Lösung des letzteren in 10 Theilen englischer Schwefelsäure ist nach 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur noch unverändert geblieben, erwärmt man aber eine Stunde auf 100 bis 110°, oder löst man in rauchender Schwefelsäure auf, wobei von selbst Erwärmung eintritt, so fällt Wasser hellrothe, kleine Prismen des schwefelsauren Oxyazotoluidins. Man kocht dieses längere Zeit mit weingeistigem Kali, trennt die Lösung vom abgeschiedenen schwefelsauren Kalium und fällt mit Wasser das Oxyazotoluidin.

Aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt bildet es kleine dunkelrothe Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich sind und bei 212° unter Zersetzung schmelzen. — Das schwefelsaure und chlorwasserstoffsäure Salz sind schwer löslich in Wasser.

Mit Zinnchlorür behandelt nimmt es Wasserstoff auf und zerlegt sich nach der Gleichung:



Tolylendiamin, $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$. Das schwefelsaure Oxyazotoluidin wird mit Zinnchlorür und Salzsäure bis zur Entfärbung gekocht, dann mit Wasser verdünnt, Schwefelwasserstoff zur Fällung

1) Collin und Nölting, diese Berichte XVII, 269.

2) Diese Berichte XIII, 525.

3) Ann. Chem. Pharm. 215, 218.

des Zinns eingeleitet und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der in Wasser gelöste Rückstand giebt mit starkem Alkohol einen Niederschlag von schwefelsaurem Toluylendiamin, während in dem Alkohol schwefelsaures Kresoldiamin gelöst bleibt. — Das Toluylendiamin wird aus der wässrigen Lösung des schwefelsauren Salzes nach Zusatz von Ammoniak beim Abdampfen in dunkeln Krystallen gewonnen, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle entfärbt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99°. Die Lösung färbt sich an der Luft dunkel. Die Structur dieses Toluylendiamins ist $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NH_2} \cdot \overset{4}{NH_2}$.

Kresoldiamin, $C_7H_5 \cdot HO \cdot (NH_2)_2$. Das schwefelsaure Salz bildet feine weisse Nadeln, die sich an der Luft bläulich färben, sich sehr leicht in Wasser und Weingeist, weniger in Aether lösen. Beim Versuch das Kresoldiamin aus dem schwefelsauren Salze abzuscheiden, zersetzt es sich sogleich unter Bildung harziger Producte.

Azotoluidin, $C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot N$
 $C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot N$. Wird in die nicht zu concen-

trirte Lösung des Azoxytoluidins in Alkohol wieder Natriumamalgam eingetragen, so bilden sich unter Erwärmung Azotoluidin und Hydrazotoluidin, von welchen sich das letztere sogleich abscheidet, während ersteres beim Verdunsten des Weingeistes in langen, rothen Nadeln herauskrystallisirt. Aus heissem Wasser krystallisirt es in kleinen, gelblichen Nadeln, die denselben Schmelzpunkt wie die rothen besitzen, nämlich 197°. Sie sind schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich und bilden mit den Säuren gut krystallisirende Salze. — Das schwefelsaure Salz ist schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter das chlorwasserstoffsäure und noch leichter das bromwasserstoffsäure Salz.

Hydrazotoluidin, $C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot NH$
 $C_7H_6 \cdot NH_2 \cdot NH$. Gelblich weisse Nadeln,

die im feuchten Zustande sich an der Luft zersetzen, beim Erhitzen ohne zu schmelzen mit lebhafter Flamme verbrennen, in absolutem Alkohol fast nicht, in verdünntem Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Die Salze krystallisiren gut. — Dargestellt wurden das schwefelsaure, chlorwasserstoffsäure und bromwasserstoffsäure Salz.

Diese Untersuchung, die an einem andern Orte mit den analytischen Belägen veröffentlicht wird, ist von Dr. Graeff ausgeführt.

Greifswald, den 14. Mai 1885.