

typus die merkwürdigen Sulfonsäuren des Ammoniums aufzufassen sind, mit denen uns Fremy¹⁾ bei Untersuchung der Einwirkungsproducte von salpétrigsauren auf schwefligsaure Salze bekannt gemacht hat.

Wird ein aromatischer Nitrosokörper z. B. Nitrosonaphtol, das man als Derivat der salpétrigen Säure zu betrachten berechtigt ist, mit einem Bisulfit erwärmt, so tritt eine heftige Reaction ein, und das Nitrosonaphtol geht in Lösung. Auf Zusatz einer Säure scheidet die Lösung ein gelbliches Pulver ab, das in Alkalien löslich ist, durch Säuren aus dieser Lösung gefällt wird und sich hierdurch als Säure charakterisirt. Mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150^o erhitzt liefert sie Naphtohydrochinon.

Wie auf den erwähnten Nitrosokörper wirkt Bisulfit auch auf andere ein. Selbst gewisse Nitrokörper verfallen ähnlichen Umwandlungen. Ich will nur an die längst bekannte Eigenschaft des Nitrophenanthrenchinons erinnern, das mit Bisulfit in Lösung geht, ohne dass es gelänge, aus der so erhaltenen Lösung das ursprünglich verwandte Nitrophenanthrenchinon wieder auszufällen.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, dass wir es in den eigenthümlichen Sulfonsäuren von aromatischen Amidokörpern mit einer grossen Classe von Körpern zu thun haben, deren nahe Anverwandten sich auch in der fetten Reihe finden werden. Ausführliche Untersuchungen werden darüber Aufschluss geben, in wie weit diese Annahme berechtigt ist.

301. Ludwig Gattermann: Ueber einige Derivate des *m*-Nitro-*p*-Toluidins.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die in dem Referatenthail des 5. Heftes der diesjährigen Berichte auf Seite 153 im Auszug veröffentlichte Arbeit van Romburgh's, betreffend die Nitrirung dialkylierter Toluidine, veranlasst mich, die folgenden Untersuchungen, welche vor Jahresfrist auf Veranlassung des verstorbenen Prof. Hübner unternommen wurden, mitzuthemen, da ich, wenn auch auf ganz anderem Wege, dabei zu theilweise denselben Körpern wie van Romburgh gelangt bin.

Die Darstellung meines Ausgangsmaterials, des *m*-Nitro-*p*-Toluidins, geschah nach folgendem, sehr bequemem Verfahren:

¹⁾ Ann. Chim. Phys. (3), 15, 408.

Ich trug 100 g *p*-Acettoluid in Portionen von 1—1.5 g in 400 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.45 ein, indem ich durch geeignete Kühlung Sorge trug, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 40° nicht überschritt, sondern sich am besten zwischen 30 bis 40° bewegte. Die rothbraune Lösung wird nach einigen Minuten in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das *m*-Nitro-*p*-Acettoluid in Form gelber Flocken, die aus kleinen Nadeln sich zusammensetzen, abscheidet. Die Ausbeute beträgt 90—95 pCt. der theoretischen. Bei dieser Gelegenheit machte ich die Beobachtung, dass das *m*-Nitro-*p*-Acettoluid in zwei Modificationen, einer weissen und einer gelben, auftritt. Krystallisirt man dasselbe aus Wasser um, so erhält man es in Form feiner gelber Nadeln; in derselben Form tritt es bei der Krystallisation aus concentrirten alkoholischen Lösungen auf, während es aus verdünnten alkoholischen Lösungen in langen, farblosen, derben Nadeln krystallisirt. Dass diese Verschiedenheit nicht etwa Krystallwasser oder Krystallalkohol zuzuschreiben ist, folgt daraus, dass die beiden Modificationen durch blosses Schmelzen und Hineinwerfen eines Krystalles der gewünschten Form sich beliebig oft in einander überführen lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 94—95°. Zur Verseifung löste ich das Nitracettoluid in möglichst wenig Alkohol und versetzte die siedende Lösung mit etwas mehr als der theoretischen Menge Kalilauge. Die Verseifung vollzieht sich unter starker Erwärmung ohne die geringste Verharzung und man erhält das Nitrotoluidin in prächtigen hellrothen, derben Nadeln, die bei 116° schmelzen. Die Ausbeute bei der Verseifung beträgt 95—100 pCt. der theoretischen.

m-Nitro-*p*-Aethyltoluidin.

10 g Nitrotoluidin werden mit 12 g Aethyljodid und einem diesem gleichen Volumen absoluten Aethylalkohols in einer böhmischen Röhre 6—8 Stunden auf 120°—130° erhitzt. Das dunkelrothbraune Reaktionsgemisch wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei das gewünschte Nitroäthyltoluidin in Form rother Nadeln übergeht. Bequemer erhält man dasselbe, wenn man den Röhreninhalt mit heisser concentrirter Salzsäure auszieht und die saure Lösung in Wasser giesst, wobei sich das Nitroäthyltoluidin, da seine Salze in wässriger Lösung in ihre Componenten zerfallen, in Form rother Nadelchen abscheidet. In heissem Alkohol ist dasselbe leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in hellrothen, grossen Krystallen aus. Aether und Benzol lösen den Körper selbst in der Kälte äusserst leicht auf und man erhält ihn nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in derben Krystallen, die einen Durchmesser von mehr als 1 cm erreichen. Der Schmelzpunkt liegt bei 58—59°. Die Analysen ergaben:

Berechnet für				Kohlenwasserstoffbestimmung.	
$\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$		Gefunden		0.3901 g gaben 0.8605 g Kohlen- säure; 0.2415 g Wasser.	
				Stickstoffbestimmungen.	
C	60.00	—	60.16	—	pCt. 1) 0.2356 g gaben bei 23° und 748 mm B. 33.1 ccm Stickstoff.
H	6.66	—	6.88	—	» 2) 0.1818 g gaben bei 22.5° und 745 mm B. 25.6 ccm Stickstoff.
N	15.56	15.57	15.58	15.59	» 3) 0.1853 g gaben bei 21° und 748 mm B. 25.8 ccm Stickstoff.

m-A mido-*p*-Aethyltoluidin.

Unterwirft man das Nitroäthyltoluidin einer Reduction mit Zinn und Salzsäure, so erhält man daraus auf bekanntem Wege das Aethyltoluylendiamin. Besondere Schwierigkeit verursacht dabei die Umkrystallisation der Rohbase, da dieselbe äusserst leicht zersetzlich ist. Ich gelangte zum Ziel, indem ich Schwefelwasserstoffwasser als Lösungsmittel anwandte und hieraus die Base in farblosen Tafeln von 1—2 cm Länge erhielt, die wie die Diamine nach einiger Zeit eine dunkle Farbe annehmen, was man jedoch durch Einschmelzen in eine mit Wasserstoff gefüllte Röhre verhindern kann. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist die Base zu leicht löslich, als dass sie sich mit Vortheil daraus umkrystallisiren liesse. Der Schmelzpunkt liegt bei 54—55°. Die Analysen ergaben:

Berechnet				Kohlenwasserstoffbestimmung.	
$\text{für } \text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$		Gefunden		0.2064 g gaben 0.5435 g Kohlensäure und 0.1781 g Wasser.	
C	72.00	71.81	pCt.	Stickstoffbestimmung.	
H	9.33	9.59	»	0.124 g gaben bei 7° und 752 mm B.	
N	18.67	18.78	»	19.4 ccm Stickstoff.	

Ich erwähne schliesslich noch eine interessante physikalische Eigenschaft dieser Base.

Wirft man einen nicht zu schweren Krystall auf Wasser, so geräth derselbe, indem er sich dabei löst, in eine äusserst lebhafte Rotation, die sich so weit steigern kann, dass man eine vollkommen geschlossene Bahn sieht. Bringt man einen Hauch von Fett auf das Wasser, etwa durch Eintauchen des stets mit geringen Fettmengen behafteten Fingers, so hört jene Bewegung sofort auf. Diese Beobachtung veranlasste mich, auch andere Diamine auf diese Eigenschaft hin zu prüfen, und, soweit meine Versuche reichen, scheint sie allen Diaminen zuzukommen. So rotiren auf Wasser:

- Methyltoluylendiamin,
- m-p*-Toluylendiamin,
- o*-Phenylendiamin,
- m*- •
- p*- »

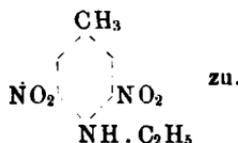
Diese Rotationserscheinungen sind ungleich auffallender, als sie z. B. Campher zeigt.

m-Dinitro-*p*-Aethyltoluidin.

Trägt man das oben beschriebene Nitroäthyltoluidin in die 5fache Gewichtsmenge Salpetersäure (1.45 spezifisches Gewicht) ein, während man durch Wasserkühlung die Temperatur nicht über 30° steigen lässt, so erhält man durch Eingiessen in Wasser das Dinitroäthyltoluidin in orangegelben Nadelchen. Dasselbe ist in heissem Alkohol mässig löslich und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig in orangegelben Nadeln aus, welche eine Länge von mehr als 1 dcm besitzen. In Benzol ist es leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in Form grosser Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 126—126.5°. Eine Analyse ergab:

Berechnet			Stickstoffbestimmung.
für C_8H_9	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot C_2H_5 \\ \text{NO}_2 \\ \text{NO}_2 \end{array}$	Gefunden	0.1813 g gaben bei 6° und 749 mm B. 28.2 ccm Stickstoff.
	N		

Um die Stellung der eingetretenen Nitrogruppe zu bestimmen, beabsichtigte ich, das Dinitroäthyltoluidin durch Diazotirung in ein Dinitrotoluol überzuführen. Ich leitete zu diesem Zwecke Salpetersäure in ein siedendes Gemisch von 10 g Dinitroäthyltoluidin und 50 bis 75 ccm mässig concentrirter Schwefelsäure, der etwas Alkohol hinzugefügt war. Dabei erhielt ich jedoch nicht das gewünschte Dinitrotoluol, sondern durch Oxydation dieses eine Dinitrobenzoëssäure, und zwar die gewöhnliche von der Constitution $COOH:NO_2:NO_2 = 1:3:5$, deren Schmelzpunkt ich bei 203—204° fand. Bei der Analyse gaben 0.1675 g Substanz bei 5° und 753 mm B. 18.6 ccm Stickstoff = 13.46 pCt. Stickstoff statt 13.21 pCt. Zur grösseren Sicherheit führte ich die Säure in den charakteristischen Aethyläther über, dessen Schmelzpunkt, wie Hübner angiebt, bei 94° lag. Eine Stickstoffbestimmung ergab 11.88 pCt. Stickstoff statt 11.67 pCt. (0.2067 g Substanz gaben bei 9° und 739 mm B. 21.1 ccm Stickstoff). Dem Körper kommt also die Constitution



Nitrosodinitroäthyltoluidin.

Leitet man in die alkoholische Lösung des vorhergehenden Körpers Salpetersäure ein oder versetzt man denselben mit Aethylnitrit, so

erhält man aus ihm als secundärem Amine eine Nitroverbindung. In kaltem Alkohol fast unlöslich, krystallisirt dieselbe beim Erkalten einer heissen alkoholischen Lösung in derben, fast farblosen Krystallen von säulenartigem Habitus, während sie aus Benzol, in dem sie bedeutend löslicher ist, in grossen rhombischen, schwach gelblich gefärbten Krystallen erhalten wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 77 bis 78°. Die Analysen ergaben:

Berechnet		Kohlenwasserstoffbestimmung.	
für C_6H_2	$\begin{array}{c} CH_3NO \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NO_2 \end{array} C_2H_5$	Gefunden	0.2818 g gaben 0.4394 g Kohlensäure und 0.1199 g Wasser.
C	42.52	42.53 pCt.	Stickstoffbestimmung.
H	3.94	4.19 »	0.1650 g gaben bei 24° und 752 mm B.
N	22.05	22.04 »	32.8 ccm Stickstoff.

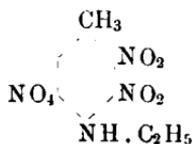
Trinitroäthyltoluidin.

Beim Eintragen von Nitroäthyltoluidin in Salpeteräure vom specifischen Gewicht 1.52 erhält man unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Trinitroäthyltoluidin. Aus Alkohol, in dem es in der Kälte fast unlöslich ist, wird es in strohgelben Nadeln von mehr als 1 dem Länge erhalten, während es aus Benzol in derben Säulen krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 115—116°.

Die Analysen ergaben:

Berechnet		Kohlenwasserstoffbestimmung.	
für C_6H_5	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ (NO_2)_3 \end{array} C_2H_5$	Gefunden	0.2316 g gaben 0.3382 g Kohlensäure und 0.0830 g Wasser.
C	40.00	39.83 pCt.	Stickstoffbestimmung.
H	3.70	3.98 »	0.1710 g gaben bei 24° und 750 mm B.
N	20.74	20.76 »	32.1 ccm Stickstoff.

Da dieser Körper ebenfalls durch weitere Nitrirung des oben beschriebenen Dinitroäthyltoluidins entsteht, so schrieb ich ihm zuerst die bei der symmetrischen Structur des Letzteren einzig möglich erscheinende Formel



zu, da mir die Arbeiten von Romburgh's, betreffend die Anlagerung einer Nitrogruppe an eine Amidogruppe entgangen waren. Da nun ohne Zweifel mein Trinitroäthyltoluidin mit dem von Romburgh'schen Dinitroparacresyläthylnitramin identisch ist, so nehme ich keinen

Augenblick Anstand, die van Romburgh'sche Formel als die richtige anzuerkennen, da nur sie das Verhalten des Körpers gegen Alkalien, sowie bei der Reduction erklärt. Als weiteren Beleg füge ich hinzu, dass das Trinitroäthyltoluidin die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigt, was sich leicht daraus erklärt, dass dasselbe beim Erwärmen mit Schwefelsäure Stickstoffoxyde abgibt; eine Thatsache, die auf eine besondere Stellung einer Nitrogruppe hinweist.

m-Nitro-*p*-Methyltoluidin.

Wie oben beschrieben liess ich auf Nitrotoluidin Methyljodid und Methylalkohol einwirken und erhielt das Nitromethyltoluidin. Die Analysen ergaben:

Berechnet		Gefunden		Kohlenwasserstoffbestimmungen.
für C_6H_3	$\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown NO_2 \\ NH \cdot CH_3 \end{array}$			1) 0.2527 g gaben 0.5373 g Kohlsäure und 0.1412 g Wasser.
C	57.83	57.98	57.68 pCt.	2) 0.2471 g gaben 0.5226 g Kohlsäure und 0.1401 g Wasser.
H	6.02	6.21	6.29 »	Stickstoffbestimmung.
N	16.87	16.90	— »	0.1296 g gaben bei 18° und 743 mm B. 19.4 ccm Stickstoff.

Aus Alkohol rothe Nadeln. Aus Benzol Tafeln. Schmelzpunkt 84—85°.

m-Amido-*p*-Methyltoluidin.

Entsteht durch Reduction des vorigen Körpers. Aus Schwefelwasserstoffwasser vierseitige Tafeln von mehr als 1 qcm Grösse. Schmelzpunkt 43—44°.

Berechnet		Gefunden		Kohlenwasserstoffbestimmung.
für C_6H_3	$\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown NH_2 \\ NH \cdot CH_3 \end{array}$			0.2224 g gaben 0.5779 g Kohlsäure und 0.1833 g Wasser.
C	70.59	70.86 pCt.		Stickstoffbestimmung.
H	8.82	9.16 »		0.1442 g gaben bei 14.5° und 753 mm B.
N	20.59	20.65 »		26.5 ccm Stickstoff.

Dinitromethyltoluidin.

Wie die entsprechende Aethylverbindung erhalten. Aus Alkohol hellrothe Nadeln von bedeutender Länge. Schmelzpunkt 129°. Dasselbe giebt ebenfalls bei der Diazotirung die gewöhnliche Dinitrobenzoesäure. Eine Stickstoffbestimmung ergab 19.99 pCt. Stickstoff statt 19.91 pCt. Stickstoff. (0.1397 g gaben bei 9° und 736 mm B. 24.0 ccm Stickstoff.)

Nitrosodinitromethyltoluidin.

Durch Einwirkung von Salpetrigsäure oder Aethylnitrit aus voriger Verbindung erhalten. Aus Alkohol schwach gelbe Nadeln. Aus Benzol derbe schwefelgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 125°.

Analysen:

	Berechnet		Kohlenwasserstoffbestimmung.
für C_6H_5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{NO}_2)_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Gefunden	0.2018 g gaben 0.2975 g Kohlensäure und 0.0643 g Wasser.
C	40.00	40.21 pCt.	Stickstoffbestimmung.
H	3.33	3.54 »	0.1614 g gaben bei 22° und 745 mm B.
N	23.33	23.25 »	33.8 ccm Stickstoff.

Trinitromethyltoluidin.

Wie die Aethylverbindung durch starke Nitrirung des Mono- oder Dinitromethyltoluidins erhalten. Aus Alkohol derbe zackige Nadeln von schwach gelber Farbe. Aus Benzol schön ausgebildete, grosse Prismen. Schmelzpunkt 137—138°.

Analysen:

	Berechnet		Kohlenwasserstoffbestimmung.
für C_6H_5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{NO}_2)_3 \end{array}$	Gefunden	0.2907 g gaben 0.3972 g Kohlensäure und 0.0853 g Wasser.
C	37.50	37.27 pCt.	Stickstoffbestimmung.
H	3.13	3.26 »	0.1894 g gaben bei 19.5° und 751 mm B.
N	21.87	21.90 »	36.6 ccm Stickstoff.

Derselbe Körper ist von van Romburgh erhalten und von seiner Constitution gilt ebenfalls das von der entsprechenden Aethylverbindung Gesagte.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

302. Victor Meyer und Otto Stadler: Directe Gewinnung von Dibromthiophen aus Theerbenzol.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Das Dibromthiophen bildet ein wichtiges Ausgangsmaterial, um über Constitutionsfragen in der Thiophenreihe neue Aufschlüsse zu gewinnen. Es erschien uns daher vortheilhaft, diesen Körper nicht wie bisher aus dem reinen oder sogenannten Roh-Thiophen darzustellen, was immerhin mit Mühe und Zeitverlust verbunden ist, sondern zu versuchen, ob derselbe nicht direct durch Behandeln von Theerbenzol mit wenig Brom zu erhalten sei. Thiophen ist bekanntlich