

449. Richard Anschütz und Fritz Heusler: Ueber die schrittweise Amidirung von mehrfach nitrirten aromatischen Substanzen mittelst Zinnchlorür.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Juli.)

Bekanntlich pflegt man die partielle Amidirung mehrfach nitrirter aromatischer Substanzen mit Schwefelwasserstoff resp. Schwefelammonium vorzunehmen, wodurch im Allgemeinen nur eine Nitrogruppe angegriffen wird. Kekulé setzte bereits in seinem Lehrbuch¹⁾ auseinander, warum man mit Zinn und wässriger Salzsäure die Polynitroverbindungen nicht partiell, sondern nur total reduciren kann, er gab ferner an, dass man unter Anwendung einer alkoholischen Lösung von Dinitrobenzol und der berechneten Menge Zinn unter Einleiten von Salzsäure Nitroamidobenzol erhält.

Es schien nicht uninteressant zu untersuchen, ob man unter Anwendung von Zinnchlorür, das sich leicht in Alkohol löst, in glatter Weise aus den Polynitroverbindungen zu den Nitroamidoverbindungen gelangen könnte und ob aus unsymmetrischen Polynitroverbindungen z. B. aus Dinitrotoluol dieselben Nitroamidoverbindungen entstehen, die man unter Anwendung von alkoholischem Schwefelammonium gewinnt.

Lässt man unter guter Kühlung und lebhaftem Schütteln in eine alkoholische Lösung von *m*-Dinitrobenzol die Auflösung der berechneten Menge Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol langsam zutropfen, so erhält man eine Reactionsflüssigkeit, aus der sich nach Entfernen des Alkohols, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff ohne Schwierigkeit *m*-Nitranilin darstellen lässt.

Behandelt man *o-p*-Dinitrotoluol in derselben Weise, so entsteht das kürzlich von Nölting und Collin²⁾ entdeckte *o*-Amido-*p*-nitrotoluol (Schmp. 107°). Wir fanden den Schmelzpunkt der

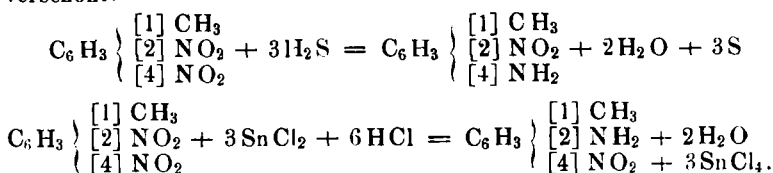
¹⁾ Band II, S. 579.

²⁾ Diese Berichte XVII, 268. Wohl in Folge eines Druckfehlers ist dort der Procentgehalt des *o*-Amido-*p*-nitrotoluols: $C_7H_8N_2O_2$, an Kohlenstoff zu 52.26 pCt. berechnet und 52.19 pCt. gefunden angegeben, während die Formel zu 55.26 pCt. Kohlenstoff führt. Wir analysirten das aus Aether-Alkohol in durchsichtigen, messbaren Krystallen erhaltene *o*-Amido-*p*-nitrotoluol gleichfalls und erhielten aus 0.2095 g Substanz 0.1063 g Wasser u. 0.4266 g Kohlen-säure:

	Berechnet	Gefunden
C	55.26	55.53 pCt.
H	5.26	5.63 »

einmal aus Wasser umkrystallisirten Base bei 104—105° und den Schmelzpunkt der Acetverbindung wie Nölting und Collin bei 150 bis 151°. Das bei 78° schmelzende *o*-Nitro-*p*-amidotoluol, welches sich bekanntlich ausschließlich bei der Reduction von *o*-*p*-Dinitrotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte ¹⁾ bildet, vermochten wir in dem mit Zinnchlorür erhaltenen Reductionsproduct nicht aufzufinden.

Es ergibt sich also das interessante Resultat, dass durch Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure gerade diejenige Nitrogruppe des *o*-*p*-Dinitrotoluols reducirt wird, die das alkoholische Schwefelammonium verschont:



Wir beabsichtigen noch einige andere Polynitroverbindungen mit alkoholischem Zinnchlorür schrittweise zu reduciren.

Bonn, den 25. Juli 1886.

450. Ad. Claus und Ad. Christ: Ueber die gebromten Paracymolsulfonsäuren.

[Mi getheilt von Ad. Claus.]

(E ngegangen am 29. Juli.)

Die interessanten Eigenschaften, welche die aus dem Bibromcymol ($\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{C}_3\text{H}} \cdot \overset{2}{\text{Br}} \cdot \overset{5}{\text{Br}}$) erhaltene Sulfonsäure, über welche in einem der nächsten Hefte ausführlich berichtet werden soll, zeigt, liess es wünschenswerth erscheinen, auch die einfach gebromten Derivate der beiden Cymolsulfonsäuren näher kennen zu lernen. Sind unsere darauf bezüglichen Untersuchungen auch noch nicht zum Abschluss gekommen, so sehen wir uns doch veranlasst, schon heute eine vorläufige Mittheilung über dieselben zu machen, da in dem letzten Hefte dieser Berichte eine von Kelbe und Koschnitzky mitgetheilte

¹⁾ Limpricht (diese Berichte XVIII, 1401) zeigte, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende alkoholische Lösung von *o*-*p*-Dinitrotoluol neben dem *o*-Nitro-*p*-toluidin auch etwas *p*-Nitro-*o*-toluidin entsteht.