

123. Paul Mehne: Ueber Nitrosotoluidine.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Nachdem es Otto Fischer und Eduard Hepp¹⁾ bei ihren ausführlichen Untersuchungen über die Nitrosamine und Nitrosobasen gelungen war, aus Nitrosophenol durch Schmelzen mit essigsauerm Ammoniak und Chlorammonium das Nitrosoanilin zu erhalten, erschien es interessant, diese Versuche auch mit den homologen Phenolen vorzunehmen. Auf Anregung des Hrn. Professor Otto Fischer nahm ich die Kresole in Angriff und erlaube mir, die folgenden Ergebnisse mitzutheilen.

Zur Darstellung der Nitrosotoluidine, von den Kresolen ausgehend, wurden letztere zunächst in Nitrosokresole übergeführt.

Zur Gewinnung derselben benutzte ich die Vorschrift von Stenhouse und Groves²⁾ und verfuhr nach der Angabe von Bertoni³⁾ für Nitroso-*m*-Kresol.

1 Theil *m*-Kresol wurde in circa 30 Theilen Wasser suspendirt und dazu unter Umrühren etwas mehr als die berechnete Menge Nitrosylsulfat durch einen in die Flüssigkeit tauchenden Tropftrichter zugegeben, unter gleichzeitiger Eiskühlung, um die Temperatur möglichst bei 0° zu halten.

Ist die Nitrosylschwefelsäure ungefähr zur Hälfte eingetragen, so beginnt die Ausscheidung des Nitrosokresols in braungelben Flocken, vermisch mit den bei diesem Verfahren stets auftretenden harzigen Producten. Nach beendigter Operation saugt man zweckmässig die ausgeschiedene Verbindung bald ab und reinigt dieselbe ähnlich der Angabe von ter Meer⁴⁾, indem man sie mit verdünntem Ammoniak, wobei ein Ueberschuss zu vermeiden ist, auflöst und von den zurückbleibenden schmierigen Massen abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Thierkohle gut durchgeschüttelt und die klare, tief rothbraune Lösung in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, aus der das Nitroso-*m*-Kresol als hellgelber Niederschlag sich ausscheidet. Die Ausbeute ergab circa 50 pCt. des angewandten *m*-Kresols.

Nitroso-*o*-Kresol wurde nach Nöltling und Kohn⁵⁾ in derselben Weise hergestellt und lieferte eine Ausbeute von circa 35—40 pCt.

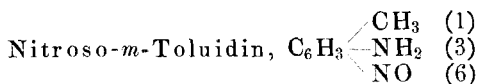
¹⁾ Diese Berichte XX, 2475.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 354.

³⁾ G. 12, 303.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 622.

⁵⁾ Diese Berichte XVII, 370.

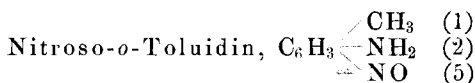


Ein Theil Nitroso-*m*-Kresol wurde mit 15 Theilen trockenem essigsauerm Ammoniak und 5 Theilen Salmiak gemengt und auf dem Wasserbade ca. $\frac{1}{2}$ Stunde unter Umrühren erhitzt. Da das Nitroso-*m*-Kresol schwierig angegriffen wird, ist es zweckmässig, dasselbe mit dem Salmiak innig zu verreiben und das Gemenge dem essigsauern Ammoniak zuzufügen. Das Reactionsgemisch färbt sich allmählich dunkelgrün, und empfiehlt es sich, ab und zu eine Messerspitze gepulverten Ammoniumcarbonates zuzugeben. Durch die entweichende Kohlensäure wird die ganze Masse unter lebhaftem Aufwallen gut durcheinander gemischt und so die Einwirkung erleichtert.

Ein bestimmter Zeitpunkt für die beendigte Reaction lässt sich nicht angeben, die Schmelze zeigt schliesslich einen dunkelbläulichen Schimmer und kommt vollkommen in Fluss. Nach verschiedenen Versuchen, die ich anstellte, um die etwas geringe Ausbeute zu verbessern, kam ich zu dem Resultat, dass bei etwas kürzerem Erhitzen der Schmelze die Reaction unvollständig verläuft und die Reingewinnung des Nitroso-*m*-Toluidins wesentlich erschwert, während bei längerem Erhitzen wahrscheinlich weitere Zersetzung des schon gebildeten Productes vor sich geht und so die Ausbeute sich verringert. Die flüssige Schmelze wurde in kaltes Wasser gegossen und unter Umrühren mit etwas Ammoniak versetzt. Es schied sich ein dunkler Niederschlag aus, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Das schwach ammoniakalische Filtrat lieferte, mit Aether ausgeschüttelt, nach dem Verdunsten desselben noch geringe Mengen der Verbindung. Man zieht dieselbe durch Kochen mit Benzol aus, behandelt die Benzollösung mit Thierkohle und erhält aus dem Filtrat beim Erkalten und langsamen Verdunsten das Nitroso-*m*-Toluidin in blauen Krystallen. Dieselben sind in Wasser etwas mit grüner Farbe löslich, lösen sich leicht schön grün in Alkohol und Aether, in heissem Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Ligroin. Die Ausbeute ergab ungefähr 10—12 pCt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhielt ich die Verbindung in prachtvollen, stahlblau schillernden, federförmigen Nadeln, die im durchscheinenden Lichte grün sind und bei 178° schmelzen.

In verdünnten Säuren löst sich der Körper mit gelbrother Farbe und beim Erhitzen mit Natronlauge färbt sich die Lösung tief roth, es entweicht reichlich Ammoniak, indem das Nitrosokresol regenerirt wird, welches aus der angesäuerten Lösung in Nadeln auskrystallisirt. Zur Analyse bei 100° im Luftbad getrocknet, ergab die Verbindung folgende Zahlen:

	Ber. für C ₇ H ₈ N ₂ O		Gefunden	
			I.	II.
C ₇	84	61.76	61.57	— pCt.
H ₈	8	5.88	6.15	— »
N ₂	28	20.59	—	20.71 »
O	16	11.77	—	— »
	136	100.00.		



Nitroso-*o*-Kresol wird in derselben Weise, wie eben beschrieben, behandelt. Die Reaction erfolgt hier bedeutend leichter, nach etwa einer halben Stunde wird die flüssige Schmelze in Wasser gegossen, aus dem sich, nach Zusatz von etwas Ammoniak unter Umrühren, ein grünlich blau schillerndes, schwammiges Product abscheidet, welches man filtrirt und trocknet. Da der Körper in Wasser löslicher ist, als der vorher beschriebene, erhält man durch Ausschütteln des ammoniakalischen Filtrates mit Aether und Abdunsten desselben noch reichliche Mengen von Nitroso-*o*-Toluidin. Die erhaltenen Producte werden mit heissem Benzol ausgezogen, und aus der mit Thierkohle behandelten tief grünen Lösung scheiden sich beim Erkalten grüne Nadeln in grosser Menge aus, die dicht zusammengedrängt das auffallende Licht mit bläulichem Schimmer reflectiren. Die Ausbeute betrug 25 pCt. des angewandten Nitroso-*o*-Kresols. Aus Benzol umkrystallisirt, erhielt ich die Verbindung in concentrisch-gruppirtten, kugeligen Aggregaten von kleinen Nadeln. Sie sind ziemlich löslich in Wasser mit grüner Farbe, leicht in Aether, Alkohol, heissem Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin. In Säuren löst sich die Verbindung, wie das isomere Nitroso-*m*-Toluidin, mit gelbrother Farbe, beim Erhitzen mit Natronlauge giebt die tiefrothe Lösung Ammoniak ab unter Rückbildung von Nitrosophenolnatrium.

Das Nitroso-*o*-Toluidin zeigt weniger Beständigkeit als die isomere *m*-Verbindung. Beim Erwärmen auf circa 60° beginnt geringe Zersetzung, ein übergelegtes Uhrglas zeigt einen grünen Anflug und die Substanz schwärzt sich. Der Schmelzpunkt ergab sich bei 115—116° unter schwacher Verpuffung. Bei der Analyse der im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrockneten Verbindung erhielt ich folgende Zahlen:

	Ber. für C ₇ H ₈ N ₂ O		Gefunden	
			I.	II.
C ₇	84	61.76	61.45	— pCt.
H ₈	8	5.88	5.97	— »
N ₂	28	20.59	—	20.76 »
O	16	11.77	—	— »
	136	100.00.		

Reduction und Oxydation der Nitroso-Toluidine.

Zur Entscheidung derstellungsfrage der Nitroso-Gruppen zu der Amido-Gruppe, und um zu beweisen, dass erstere in Bezug auf letztere die *p*-Stellung einnehmen, erschien es zweckmässig, die Nitroso-Toluidine zu reduciren, dann musste aus beiden dasselbe Toluylen-diamin gewonnen werden, welches Nietzki¹⁾ durch Reduction von *o*-Amidoazotoluol mit Zinn und Salzsäure erhielt, vom Schmelzpunkt 64°, und *p*-Diamidotoluol genannt hat.

Bei der Reduction von Nitroso-*m*-Toluidin mit Zinn und Salzsäure stiess ich jedoch auf unvorhergesehene Schwierigkeiten. Die Reduction ging unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf 50—60° glatt vor sich, die reducirte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt, bis das ausgeschiedene Zinnoxidhydrat wieder gelöst war, und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten der über Kalihydrat getrockneten ätherischen Lösung erhielt ich ein krystallisirtes Product, welches, im Reagensrohr erhitzt, ölig destillirte und am kälteren Theil krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt lag bei 118°. Eine nähere Untersuchung erwies, dass der Körper Chlor enthielt. Nunmehr versuchte ich die Reduction in der Kälte, bei einer 16—18° nicht übersteigenden Temperatur, allein auch hier gelangte ich zu ähnlichem Resultat, der bei 98° schmelzende Körper war ebenfalls chlorhaltig. Bei beiden Versuchen zeigte sich also die schon öfter beobachtete Thatsache, dass bei der Reduction mit Zinn oder Zink und Salzsäure gleichzeitig chlorhaltige Producte entstehen, ich erinnere nur an die Untersuchungen von Kock²⁾ über diese Vorgänge.

Die in beiden Fällen erhaltenen Producte zeigten übrigens in vortrefflicher Weise die von Nietzki³⁾ angegebene Reaction, in starker Verdünnung bei Anwesenheit geringer Mengen von *o*-Toluidin mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung eintreten zu lassen, die allmählich in tiefblau übergeht.

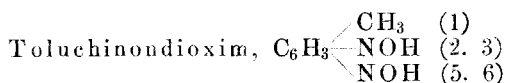
Da einerseits die Gewinnung eines reinen Reductionsproductes schwierig ist, indem das gebildete Paradiamidotoluol bei Gegenwart von Wasser Veränderung erleidet, und mir andererseits das kostspielige Ausgangsmaterial nicht in solcher Menge zu Gebote stand, um grössere Quantitäten in Arbeit nehmen zu können, so versuchte ich die Reduction mit Zink und verdünnter Schwefelsäure und oxydirte das Reductionsproduct in der schwefelsauren Lösung. Die Reduction ging glatt und die stark verdünnte saure Flüssigkeit wurde in der Kälte mit einer verdünnten Lösung von Kaliumbichromat versetzt. Es trat alsbald der charakteristische Chinongeruch auf, und nach mehrstündigem

¹⁾ Diese Berichte X, 832.

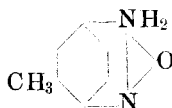
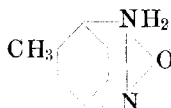
²⁾ Diese Berichte XX, 1569.

³⁾ Diese Berichte X, 1159.

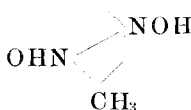
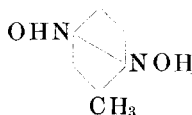
Stehen und kurzem Erwärmen auf ca. 30° wurde mit Aether extrahirt. Die goldgelbe ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten das gebildete Chinon, welches aus Ligroin umkrystallisirt wurde. Ich erhielt auf diese Weise Toluchinon in goldgelben Blättchen, mit allen charakteristischen Eigenschaften. Den Schmelzpunkt fand ich etwas höher, bei 70—71°, während Nietzki¹⁾ 67° und Carstanjen²⁾ 69° angeben. Aus beiden Nitrosotoluidinen erhielt ich dasselbe Toluchinon, indem ich es einmal durch Ausschütteln mit Aether, das andere Mal durch Destilliren mit Wasserdampf isolirte.



Der Umstand, dass aus den Nitrosotoluidinen dasselbe Toluchinon erhalten wurde, spricht nur für die Wahrscheinlichkeit der Parastellung der Nitrosogruppen zu den Amidogruppen, denn ein stricter Beweis ist damit noch nicht gegeben, da ja z. B. durch Oxydation von Anilin auch Chinon entsteht. Einen genügenden Beweis glaube ich aber dadurch zu erbringen, dass ich die Nitrosotoluidine durch Hydroxylaminchlorhydrat in Toluchinondioxime überführte. Beide ergaben dabei denselben Körper, und ein Blick auf das Schema zeigt, dass damit die Parastellung der Nitrosogruppen erwiesen ist, denn nur in diesem Falle können die Producte identisch sein.

Nitroso-*m*-ToluidinNitroso-*o*-Toluidin

ergaben dasselbe Toluchinondioxim:

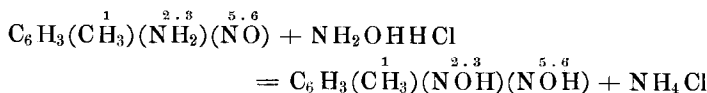


Ein Molekül Nitroso-*o*-Kresol wurde in verdünntem Alkohol gelöst und die Lösung von 1½ Molekülen salzsauren Hydroxylamins in der Kälte hinzugefügt. Die anfangs tief dunkelgrüne Lösung färbt sich allmählich heller und nach 12stündigem Stehen hat sie eine hellbraune Färbung angenommen. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet sich ein gelber Körper aus, der sich mit Leichtigkeit in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe auflöst und durch Essigsäure wieder ausgefällt wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem,

¹⁾ Diese Berichte X, 833.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 425.

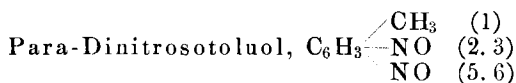
stark verdünntem Alkohol fällt das Dioxim in mikroskopisch kleinen hellgelben Nadeln aus, die das Aussehen von langgezogenen, sehr spitzen Rhomben zeigen. Sie lösen sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig in Benzol und Chloroform und sind unlöslich in Ligroin. Durch Behandeln des Nitroso-*m*-Toluidins in derselben Weise, erhielt ich den nämlichen Körper von genau denselben Eigenschaften und gleichem Schmelzpunkt. Die Bildung desselben wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Das Toluchinondioxim¹⁾ lässt sich ohne Zersetzung über 200° erhitzen, beginnt bei 210° ungefähr sich zu bräunen und wird allmählich schwarz, bis es um 234° lebhaft verpufft.

Die Analyse des bei 100—110° im Luftbade getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

Ber. für C ₇ H ₈ N ₂ O ₃		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C ₇	84 55.26	55.60	55.60	—	pCt.
H ₈	8 5.26	5.79	5.77	—	»
N ₂	28 18.42	—	—	18.59	»
O ₂	32 21.06	—	—	—	»
	152 100.00.				



Die Oxydation der Dioxime in alkalischer Lösung mit Ferricyanalkalium ist bereits von Ilinski²⁾ bei dem Naphtochinondioxim und von Nietzki und Kehrmann³⁾ bei dem Benzochinondioxim beobachtet worden. Löst man Toluchinondioxim in verdünnter Natronlauge und fügt Ferricyanalkaliumlösung hinzu, so fällt sofort ein gelber Niederschlag aus. Derselbe zeigt sich in seinem ganzen Verhalten und seinen Eigenschaften dem von letztgenannten Forschern aus Chinondioxim erhaltenen Paradinitrosobenzol sehr ähnlich. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln theils unlöslich, theils sehr wenig löslich, gelang es nicht den Körper umzukristallisiren, weshalb ich mich zu seiner Herstellung des reinen Toluchinondioxims bediente und den erhaltenen

¹⁾ Das vor kurzem (diese Berichte XXI, 431) von Nietzki u. Guiterman beschriebene Toluchinondioxim dürfte wohl trotz des etwas niedrigeren (220°) Zersetzungspunktes damit identisch sein. Dasselbe dürfte auch der Fall sein mit dem Dinitrosotoluol (s. folg. Seite).

²⁾ Diese Berichte XIX, 349.

³⁾ Diese Berichte XX, 615.

Niederschlag nach gutem Auswaschen und Trocknen analysirte. Der als Dinitrosotoluol aufzufassende Körper besitzt einen eigenthümlichen, erstickenden Geruch, der zumal beim Kochen mit Wasser deutlich hervortritt, da der Körper sich mit Wasserdämpfen leicht verflüchtigt, und der an unterchlorige Säure erinnert. Er ist etwas sublimirbar, verträgt aber ein längeres Erhitzen auf 60—70° nicht, sondern zersetzt sich, obgleich er bei der Bestimmung des Schmelzpunktes erst bei 125° sich zu bräunen beginnt und gegen 144° unter schwacher Verpuffung schmilzt. Die von Nietzki und Kehrman¹⁾ beobachtete Wassertoff addirende Wirkung von Hydroxylamin konnte auch bei diesem Körper constatirt werden. Beim Kochen mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin löst sich das Dinitrosotoluol allmählich auf, der stechende Geruch verschwindet und aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten Toluchinondioxim aus, welches durch den Schmelzpunkt identificirt wurde.

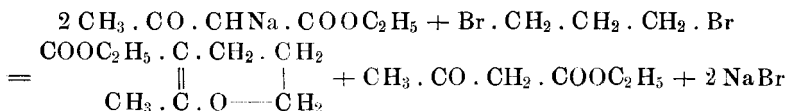
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
	für C ₇ H ₆ N ₂ O ₂		I.	II.
C ₇	84	56.00	56.34	— pCt.
H ₆	6	4.00	4.46	— »
N ₂	28	18.67	—	18.80 »
O ₂	32	21.33	—	— »
	150	100.00.		

124. Paul C. Freer und W. H. Perkin (jun.): Synthese von Hexamethylenderivaten.

(Eingegangen am 1. März.)

Lässt man Trimethylenbromid auf Natracetessigäther einwirken, so erhält man als einziges Product der Reaction den Methyldehydrohexoncarbonsäureäther²⁾:



¹⁾ Diese Berichte XX, 615.

²⁾ Journ. Chem. Soc. LI, 709.