

umgewandelt zu haben, dessen Zusammensetzung durch eine mehrfache Bestimmung des Gehaltes an Platin, Kohlenstoff und Wasserstoff festgestellt wurde¹⁾.

Wir sind nicht im Stande, eine Erklärung hierfür zu geben.

Göttingen, Universitätslaboratorium den 24. März 1889.

168. K. Buchka: Ueber die Darstellung von Metanitrotoluol.

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Nitrirung des Toluols entsteht bekanntlich das Metanitrotoluol nur in sehr geringer Menge. Von Monnet, Reverdin und Nölting²⁾ wurde zuerst die Anwesenheit der Metaverbindung im technisch gewonnenen Nitrotoluol durch Auffindung der Metanitrobenzoësäure unter den Oxydationsproducten desselben nachgewiesen. Die genannten Forscher schätzen die Menge der in dem Oxydationsgemisch enthaltenen Metanitrobenzoësäure auf 1 oder höchstens 2 pCt. der Gesamtausbeute. Später gelang es Nölting und O. N. Witt³⁾ das Metanitrotoluol aus dem flüssigen Nebenproducte von der Gewinnung des 1.2.4-Dinitrotoluols zu isoliren. Das Metanitrotoluol wird nur schwierig höher nitriert, und daher reichert es sich bei der weiteren Nitrirung des rohen Nitrotoluols in den flüssigen Nebenproducten an. Indessen beträgt die Menge dieser flüssigen Nebenproducte nach Angabe der genannten Autoren nur etwa 7 pCt. der Gesamtausbeute, und hiervon entfallen zusammen etwa 40 pCt. zu gleichen Theilen auf Para- und Metanitrotoluol. Die Menge des bei der Nitrirung des Toluols entstehenden Metanitrotoluols ist mithin eine nur verschwindend kleine. Dasselbe ist deswegen bisher auch technisch aus dem Toluol nicht gewonnen worden, und man ist zu seiner Darstellung auf die von Beilstein und Kuhlberg⁴⁾ aufgefundene Methode: Zersetzung des Metanitroparatoluidins mit Hülfe der Diazoreaction angewiesen.

¹⁾ Die von Perkin ausgeführte Analyse ergab nämlich:

	Gefunden		Ber. für $(C_5H_5N)_2PtCl_4$		
C	23.94	24.01	—	—	24.25 pCt.
H	2.18	2.23	—	—	2.02 »
Pt	—	—	39.37	39.49	39.37 »

²⁾ Diese Berichte (1879) XII, 443.

³⁾ *ibid.* (1885) XVIII, 1336; vgl. auch Wurster und Riedel, diese Berichte (1879) XII, 1797.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 24.

Indessen stösst man bei Ausführung dieser Reaction auf einige Schwierigkeiten. Nach den Angaben der genannten Autoren soll das Nitrotoluidin mit concentrirter Salpetersäure übergossen, salpetrige Säure in den Brei eingeleitet, die erhaltene Diazoverbindung durch Behandeln mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt, und dieses endlich durch Kochen mit Alkohol zerlegt werden. Es werden aber so nach den vorliegenden Angaben, die durch F. Lorenz¹⁾ bestätigt wurden, nur 50 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute gewonnen. Deswegen lösten A. Goldschmidt²⁾ und Barsilowsky³⁾ bei Wiederholung dieser Versuche das Nitrotoluidin in Alkohol, leiteten salpetrige Säure in die Lösung ein und führten durch Erwärmen die Umsetzung zu Ende. Die Ausbeute an Metanitrotoluol betrug nach den Angaben von Goldschmidt hierbei etwa 60 pCt., während Skraup⁴⁾, welcher den gleichen Weg einschlug, sogar 67 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute erhielt. Endlich verfahren Ehrlich⁵⁾ und Neuback⁶⁾ so, dass sie das Nitrotoluidin in alkoholischer Lösung mit Aethylnitrit behandelten (der Letztere in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure); genauere Angaben über die erhaltene Ausbeute haben die genannten Autoren indessen nicht gemacht.

Wenn nun auch bei Befolgung der zuletzt angeführten Methoden bessere Ergebnisse als nach den ursprünglichen Beilstein-Kuhlberg'schen Versuchsbedingungen erzielt werden, so ist doch das Metanitrotoluol und das aus ihm durch Reduction zu erhaltende Metatoluidin noch immer schwer zugänglich geblieben.

Als es mir nun vor einiger Zeit daran lag, völlig reines Metatoluidin darzustellen, war ich darauf angewiesen, entweder zunächst Metanitrotoluol in grösseren Mengen zu bereiten, oder den von O. Widman⁷⁾ empfohlenen Weg zur Gewinnung von Metatoluidin einzuschlagen, d. h. Metanitrobenzaldehyd durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Metanitrobenzalchlorid überzuführen, und dieses durch Reduction in Metatoluidin umzuwandeln. Die Brauchbarkeit dieser Methode war kurze Zeit nach ihrer Veröffentlichung zwar von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 172, 177.

²⁾ Diese Berichte (1878) XI, 1625; vgl. auch Cosack, *ibid.* (1880), XIII, 1089; sowie Weith und Landolt, *ibid.* (1875) VIII, 718.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 114.

⁴⁾ Wiener Monatsh. III, 382.

⁵⁾ Diese Berichte (1882) XV, 2009.

⁶⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie (1887) I, 658.

⁷⁾ Diese Berichte (1880) XIII, 676; Bull. soc. chim. 36, 216; diese Berichte (1881) XIV, R. 2583.

Vienne und Steiner¹⁾ angezweifelt worden, Ehrlich²⁾ theilte aber bei einer Wiederholung der Widman'schen Versuche mit, dass diese Methode zur Gewinnung von Metatoluidin derjenigen von Beilstein und Kuhlberg zum mindesten nicht nachstehe. Das Widman'sche Verfahren leidet indessen, abgesehen von der Unbequemlichkeit des Arbeitens mit Phosphorpentachlorid, an dem von dem genannten Autor selbst hervorgehobenen Uebelstand, dass die vollständige Reduction des Metanitrobenzalchlorids zum Toluidin nur langsam vor sich geht und dass sich bisweilen hierbei ein chlorhaltiges Nebenproduct bildet, ebenso wie auch die völlige Reduction des Paranitrobenzylchlorids zu Paratoluidin nur schwierig sich vollzieht³⁾.

Aus diesen Gründen erschien es mir zweckmässiger, auf die Beilstein-Kuhlberg'sche Methode zurückzugreifen, aber, wenn möglich, bei Wiederholung dieser Versuche durch Abänderung der Versuchsbedingungen eine günstigere Ausbeute zu erzielen. Dies gelingt nun in der That auch auf folgende Weise⁴⁾.

Reines bei 116° schmelzendes Metanitroparatoluidin, das in bekannter Weise dargestellt⁵⁾, wird in einem geräumigen, mit Steigrohr und Tropftrichter versehenen Kolben mit der dreifachen Menge Alkohol — es ist nicht nöthig, völlig wasserfreien Alkohol zu verwenden — und ungefähr der gleichen Menge concentrirter Salzsäure oder besser Schwefelsäure übergossen. Sobald die entstandene Lösung sich wieder abgekühlt hat, lässt man, unbekümmert darum, ob ein Theil des in Lösung gegangenen Nitrotoluidins beim Erkalten sich wieder ausgeschieden hat, langsam tropfenweise eine möglichst gesättigte Lösung von Natriumnitrit (etwas mehr als die theoretisch berechnete Menge) hinzufliessen. Die Umsetzung beginnt langsam, die Lösung nimmt allmählich eine dunkelkirschrothe Färbung an und Aldehydgeruch macht sich deutlich bemerkbar. Man überlässt, sobald alles Natriumnitrit eingetragen ist, die Lösung einige Zeit sich selbst, und führt sodann die Umsetzung durch anfangs vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende. Sobald die Stickstoffentwicklung beendet ist, und die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe angenommen hat, wird der Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt, und schliesslich das entstandene Metanitrotoluol mit Wasserdampf übergetrieben. Das erhaltene Product ist bereits völlig rein und erstarrt bei guter Kühlung bisweilen schon im Kühlrohr.

¹⁾ Bull. soc. chim. 35, 428, und diese Berichte (1881) XIV, Ref. 1403.

²⁾ Diese Berichte (1882) XV, 2010; vgl. auch Harz, diese Berichte (1885) XVIII, 3397.

³⁾ vgl. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication 15.

⁴⁾ Eine vorläufige Mittheilung siehe Chem. Ztg. (1888) XII, No. 55, 912.

⁵⁾ vgl. Gattermann, diese Berichte (1885) XVIII, 1482.

Die Destillation wird so lange fortgesetzt, als noch Oeltropfen mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen. Sollte ein Theil des Nitrotoluidins unverändert geblieben sein, so beginnt dieses zuletzt gleichfalls mit den Wasserdämpfen überzugehen. Es ist zweckmässig, dann die Destillation zu unterbrechen.

Das übergegangene Oel wird darauf abgehoben, das wässrige Destillat, um Verlusten vorzubeugen, mit Aether durchgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Das erhaltene Nitrotoluol kann schliesslich mit Calciumchlorid getrocknet und nochmals für sich destillirt werden. Indessen ist das gewonnene hellgelbe Rohproduct, das bei niederer Temperatur stets völlig erstarrt, für die weitere Verarbeitung bereits genügend rein, so dass die immerhin mit kleinen Verlusten verbundene nochmalige Destillation des Nitrotoluols unterbleiben kann.

In dem Destillationsrückstande findet sich ein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger harzartiger, braungefärbter Körper, aus welchem es bisher nicht hat gelingen wollen, einheitliche krystallisirte Verbindungen zu gewinnen. Es ist nicht möglich, die Bildung dieses unangenehmen Nebenproductes gänzlich zu vermeiden; es bildet sich aber um so weniger davon, je vorsichtiger die ganze Umsetzung geleitet wird.

Die Ausbeute an Metanitrotoluol ist nach dem beschriebenen Verfahren eine recht gute. So wurden z. B. erhalten:

aus 7 g Metanitroparatoluidin	5 g Metanitrotoluol	= 79 pCt. der Theorie		
» 10 g	» 6 g	= 66	»	»
» 50 g	» 33 g	= 73	»	»
» 100 g	» 65 g	= 72	»	»
» 100 g	» 76 g	= 84	»	»

u. s. w.

Einmal wurden sogar 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an Metanitrotoluol gewonnen. Das so erhaltene Metanitrotoluol ging vollständig zwischen 228 und 231° über und erstarrte, wie schon erwähnt, bei niederer Temperatur völlig, um bei + 16° wieder zu schmelzen. Diese Umstände zeigen, dass jedenfalls bei dieser Umsetzung der Metanitroparakresoläthyläther, $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot OC_2H_5$, nicht entstanden ist, welcher nach E. Kayser¹⁾ und Staedel²⁾ eine zwischen 275 und 285° unter theilweiser Zersetzung siedende, auch bei niederer Temperatur nicht erstarrende Flüssigkeit bildet.

Es verläuft mithin in diesem Falle die Zersetzung des Diazonitrotoluols durch den Alkohol ausschliesslich in der Weise, dass die ursprünglich vorhandene Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, während die in anderen Fällen beobachtete Bildung eines Phenoläthers hier nicht erfolgt.

¹⁾ Diese Berichte (1882) XV, 1134.

²⁾ Ann. Chem. Pharm 217, 54.

Nachdem wir bei Innehaltung der vorstehend mitgetheilten Versuchsbedingungen eine immerhin günstigere Ausbeute an Metanitrotoluol gewonnen hatten, als dies auf den sonst üblichen, oben angeführten Wegen möglich war, wurde auch noch versucht, ob in gleicher Weise sich vielleicht allgemein eine bequeme und glatte Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff würde ermöglichen lassen. Dies ist indessen anscheinend nicht der Fall. Beim Anilin und seinen Homologen tritt bei gleicher Behandlung eine glatte Umsetzung ein; ebenso konnten aus dem α -Naphthylamin nur kleine Mengen von Naphthalin gewonnen werden, während die Nitraniline bis zu 31 pCt. der Theorie Nitrobenzol lieferten. Es wird sich dieses Verfahren in den Fällen daher vielleicht als zweckmässig erweisen, in denen es sich darum handelt, in einem schwerer löslichen und nur noch schwach basischen, substituirtem aromatischen Amin, dessen Diazotirung weniger leicht verläuft, die Amidogruppe durch Wasserstoff zu ersetzen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich, bevor sich die mitgetheilte kleine Abänderung der Beilstein-Kuhlberg'schen Methode als practisch erwies, auch Versuche anstellte, ob nicht nach der zuerst von Merz und Effront ¹⁾ mitgetheilten Methode, durch Einwirkung von Zinnchlorür auf die Diazoverbindung des Nitrotoluidins, eine glatte Ersetzung der Amidogruppe durch Wasserstoff möglich sei. Zu dem Zwecke liess ich zunächst zu einer Lösung von Metanitroproparatoluidin in Salzsäure unter guter Eiskühlung eine Natriumnitritlösung, und nach beendigter Diazotirung unter weiterer guter Kühlung eine Zinnsalzlösung langsam hinzufliessen. Es trat eine sehr lebhaftere Umsetzung ein; aber die Ausbeute an Nitrotoluidin war eine sehr geringe, so dass ich davon Abstand nahm, diesen Weg weiter zu verfolgen; und ich muss es dahingestellt sein lassen, ob vielleicht nach der neuerdings von Friedländer ²⁾ mitgetheilten Methode die Umsetzung der aus dem Nitrotoluidin erhaltenen Diazoverbindung durch Zinnchlorür in alkalischer Lösung glatter verlaufen wird, als dies in saurer Lösung der Fall war.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen bin ich zum Theil durch Hrn. stud. F. Schachtebeck auf das eifrigste unterstützt worden, und spreche ich demselben hiermit meinen besten Dank dafür aus.

Göttingen, Universitätslaboratorium, den 24. März 1889.

¹⁾ Diese Berichte (1884) XVII, 420 u. ibid. 2329.

²⁾ Diese Berichte (1889) XXII, 587.