

98. E. Noelting und L. Stoecklin: Ueber die Nitrirung einiger aromatischer Amine.

[Mittheilung aus der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E.]

(Eingegangen am 23. Februar.)

Im Anschluss an die früher im hiesigen Laboratorium angeführten Untersuchungen über Nitrirung von aromatischen Basen in concentrirter Schwefelsäure, sind noch die folgenden Versuche ausgeführt worden¹⁾.

Metatoluidin.

32 g Metatoluidin (0.3 Grammmoleküle) wurden in derselben Menge Eisessig gelöst, in 640 gr Schwefelsäure von 66° Bé eingegossen, und im Kältegemisch mit 30 gr Salpetersäure von 63 pCt., gelöst in 60 gr Schwefelsäure, nitriert. Nach etwa einer halben Stunde wurde auf Eis gegossen und die Lösung mit Soda neutralisirt. Das Reactionsproduct bestand, wie wir uns bald überzeugeten, aus einem Gemische von Nitrotoluidinen, in dem das von Beilstein und Kuhlberg²⁾ beschriebene, bei 132—134° schmelzende Derivat bei Weitem vorherrschte. Man kann dasselbe durch Krystallisation aus Alkohol leicht in reinem Zustande abscheiden. Da dasselbe, wie wir uns durch einen Vorversuch überzeugeten, mit Wasserdampf so zu sagen nicht flüchtig ist, während die Isomeren sich leicht übertreiben lassen, so wurde die Destillation mit Dampf zur Reinigung und Trennung benutzt. Das mit Soda ausgefällte Product und die kleine Menge des aus den alkalischen Mutterlaugen mit Benzol ausgeschüttelten Derivates, wurden destillirt so lange das übergehende Wasser noch deutlich gelb gefärbt war. Der im Destillationskolben zurückbleibende Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt so gelbbraune Nadeln mit metallischem Reflex, welche bei 138° schmolzen; aus Wasser schieden sich gelbe Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt ab. Das von Beilstein und Kuhlberg beschriebene Product, welches etwas niedriger schmolz, war wohl noch mit einer kleinen Menge der Isomeren verunreinigt.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_6H_3(CH_3)(NH_2)(NO_2)$	Gefunden
C 55.26	55.0
H 5.26	5.36
N 18.42	18.3

Bei der Reduction erhielten wir Paratoluyldiamin, welches durch alle seine charakteristischen Reactionen, Ueberführung in To-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 261, 2428; XVIII, 2666, 2679; XIX, 545, 546.

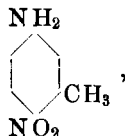
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 158, 348.

luchinon, Indamin, Safranin, den Lauth'schen Farbstoff, identificirt wurde. Das Nitrotoluidin hat demnach die Formel:

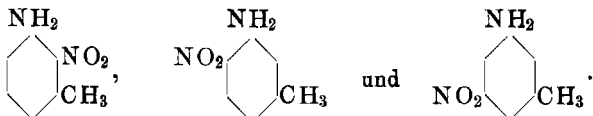


welche ihm bis jetzt zugeschrieben wurde; diese letztere muss dem bei 53° schmelzenden, von Limpricht entdeckten Derivate zukommen. Staedel und Kalb¹⁾, welche das Nitrotoluidin, Schmp. 138° (dieselben geben 134° an) auf anderem Wege erhielten, kommen bezüglich seiner Constitution zu dem gleichen Schlusse wie wir.

Das mit Wasserdampf überdestillirte Product documentirte sich durch seinen unregelmässigen Schmelzpunkt circa 70—90°, als ein Gemisch, dessen Bestandtheile, da wir nur mit verhältnissmässig kleinen Mengen arbeiteten, schwer zu trennen waren. Ausser der Verbindung



können sich theoretisch beim Nitriren des Metatoluidins noch drei andere bilden, nämlich



Das erstere und das letztere sind schon lange bekannt und schmelzen bei 53° resp. 98°; das zweite ist neuerdings von Staedel und Kolb²⁾ dargestellt worden und hat den Schmelzpunkt 109°.

Zunächst überzeugten wir uns durch die Analyse, dass das mit Wasserdampf überdestillirte Product nur aus Mononitrotoluidin bestand.

Ber. für C ₆ H ₃ (CH ₃)(NO ₂)NH ₂		Gefunden
C	55.26	55.08 pCt.
H	5.26	5.76 »

Sodann handelte es sich darum, festzustellen, ob es alle drei möglichen Isomeren enthielte, oder eventuell nur zwei derselben.

Die Nitrotoluidine, Schmp. 53 und 109° liefern bei der Reduction Orthodiamine, das Derivat vom Schmp. 98° dagegen ein Metadiamin.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 259, 216.

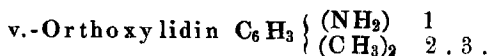
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 259, 224.

Die Reduction konnte also auf die obige Frage Antwort geben. Es wurde eine weitere Nitrirung mit 20 g Metatoluidin ausgeführt, und das gesammte mit den Wasserdämpfen flüchtige Product, circa 3 g, durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Das Chlorhydrat dieses Diamins wurde nun mit Natriumacetat, Eisessig und etwas mehr als der theoretischen Menge Phenanthrenchinon erhitzt. Die Orthodiamine mussten hierbei in Azine übergehen, während Metadiamin unangegriffen bleiben würde. Beim Eingiessen in Wasser schied sich in der That eine reichliche Menge Azin mit überschüssigem Phenanthrenchinon gemischt ab, welches letzteres durch Behandeln mit Bisulfit entfernt wurde. Die Mutterlauge wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, wobei noch etwas Azin unlöslich zurückblieb, und die Lösung auf Metadiamin geprüft. In derselben war überhaupt nur eine Spur organischer Substanz vorhanden, und zwar bestand dieselbe aus Paradiamin, von einer kleinen Menge des bei 138° schmelzenden Nitrotoluidins herrührend. Die Gegenwart eines Metadiamins konnte, trotz der scharfen Reactionen dieser Basen, nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Das mit Wasserdämpfen flüchtige Product besteht also aus einem Gemisch der beiden Orthonitroderivate; das Metanitroderivat, wenn es sich überhaupt bildet, konnte nur in Spuren vorhanden sein. Die Trennung der beiden bei 53° und 109° schmelzenden Producte, welche wir mit einer anderen Menge Substanz versuchten, gelang nicht vollständig. Das höher schmelzende Product erhielten wir nach wiederholtem Umkrystallisiren endlich rein und vom Schmelzpunkt 109° , das niedriger schmelzende konnten wir auf keinen ganz constanten Schmelzpunkt bringen. Beide Derivate lieferten, wie wir uns noch durch einen speciellen Versuch überzeugten, bei der Reduction Orthodiamine. Zur Reindarstellung der Verbindung 1, 2, 3, hätten wir jedenfalls weit grössere Mengen Material in Arbeit nehmen müssen.

Aus den vorliegenden Versuchen scheint uns immerhin mit Sicherheit hervorzugehen, dass das Metatoluidin bei der Nitrirung in schwefelsaurer Lösung als Hauptproduct das Paraderivat, und als Nebenproduct ein Gemisch der beiden Orthonitroderivate liefert. Es verhält sich also durchaus anders wie das Ortho und das Paratoluidin, welche, bei der Nitrirung unter den gleichen Bedingungen, ausschliesslich die Metanitroderivate liefern.

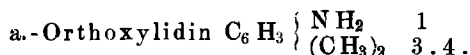
Es möge noch erwähnt werden, dass bei allen Nitrirungen der Lösung der Basen in Schwefelsäure etwas Harnstoff zugesetzt wurde, um etwa sich bildende salpetrige Säure zu zerstören. Die Producte sind reiner und die Ausbeute besser, als ohne diesen Zusatz, besonders beim Cumidin.



3 g ν -Orthoxylydin wurden in 30 g Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und mit 1 g Salpetersäure von 80 pCt. in 10 g Schwefelsäure gelöst, bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur nitriert und nach halbstündigem Stehen im Kältegemisch auf Eis gegossen. Ein Theil der Nitroverbindungen fällt als Sulfat heraus; ohne jedoch von demselben abzufiltriren setzt man die Basen unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung mit Alkali in Freiheit und krystallisirt aus Alkohol um. Es scheiden sich zuerst hellgelbbraune lange Nadeln mit metallischem Reflex aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 114° schmelzen. Aus den Mutterlaugen scheidet sich ein Gemisch von gelben und röthlichen Nadeln aus, welche mechanisch getrennt und wiederholt umkrystallisirt werden. Die ersteren schmelzen schliesslich bei 113—114°, die letzteren bei 64—65°. Beide zeigen die Zusammensetzung des Mononitroxylidins.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_2(NH_2)(CH_3)_2(NO_2)$	Schmp. 114°	Schmp. 64—65°	
C	57.82	57.57	57.78 pCt.
H	6.02	6.00	6.00 »
N	16.86	—	17.00 »

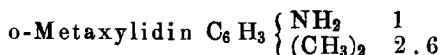
Die aus demselben durch Reduction erhaltenen Diamine erwiesen sich ihren Reactionen zu Folge als der Para, resp. der Ortho-Reihe angehörig, also auch hier tritt die Gruppe in para und ortho und nicht in Meta zur Amidogruppe. Die Constitution der beiden Nitroxylidine ist 1, 2, 3, 4 und 1, 2, 3, 6. (NH_2, CH_3, CH_3, NO_2).



Die Nitration wurde genau unter den gleichen Verhältnissen ausgeführt, wie beim ν -Orthoxylydin, nur ist es nothwendig, beim Nitriren sowohl wie beim nachherigen Neutralisiren, Erwärmung absolut zu vermeiden, anderenfalls tritt Schmierbildung ein. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man schöne rothgelbe Nadeln, welche bei 136—137° schmelzen, und aus der Mutterlauge eine kleine Menge bräunlicher Nadeln, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren nicht ganz scharf in der Nähe von 80° schmelzen. Beide waren Mononitroxylidine.

	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_2(NH_2)(CH_3)_2(NO_2)$	Schmp. 136—137°	Schmp. 136—137°	Schmp. 80°
C	57.82	57.10	57.45 pCt.
H	6.02	6.01	6.15 »

Bei der Reduction wurden Meta, bezw. Orthodiamin erhalten. Das erstere ist also 1, 3, 4, 5, das letztere 1, 3, 4, 2 oder 1, 3, 4, 6.



Die Nitrirung in 10 Theilen Schwefelsäure verläuft sehr glatt und die Temperatur kann ungestraft bis auf + 5° steigen. Aus verdünntem Alkohol erhält man lange, schwefelgelbe Nadeln, vom Schmelzpunkt 81—82°; in den Mutterlaugen war keine Spur einer isomeren Verbindung aufzufinden.

Ber. für $C_6 H_3 NH_2 (CH_3)_2 (NO_2)$	Gefunden
C 57.82	58. 1 pCt.
H 6.02	6. »
N 16.86	16.66. »

Die Acetylverbindung bildet lange, weisse bei 170° schmelzende Nadeln.

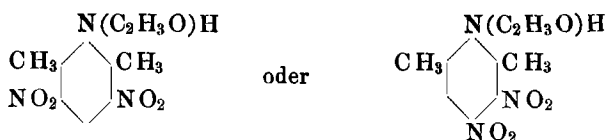
Durch Nitriren des Acet-v-metaxylylidins in Lösung in 5 Theilen Schwefelsäure bei + 5°, oder ohne Schwefelsäure mit etwa 97—98 procentiger Salpetersäure unter 0°, erhält man ausschliesslich dieselbe Acetylverbindung; bei der Entacetylirung lieferte sie das bei 81—82° schmelzende Nitroxylylidin. Letzteres ergab bei der Reduction ein Metadiamin; die Constitution desselben ist also 1, 2, 6, 3 (NH_2 , CH_3 , CH_3 , NO_2).

Nitriert man das benachbarte Acetylylid in Lösung in 10 Theilen Schwefelsäure, mit zwei Molekülen Salpetersäure, so erhält man eine aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirende Dinitroverbindung, welche bei 225—226° schmilzt.

Ber. für $C_6 H (CH_3)_2 (NO_2)_2 NH (C_2 H_3 O)$	Gefunden
N 16.6	16.64 16.88

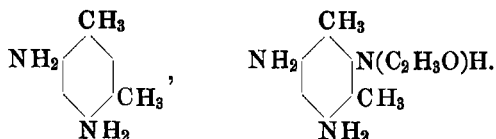
Durch Verseifen derselben mit rauchender Salzsäure erhält man das Dinitroxylylidin, welches gelbe, bei 177° schmelzende Nadeln bildet.

Für diese Verbindung sind nur zwei Formeln möglich.

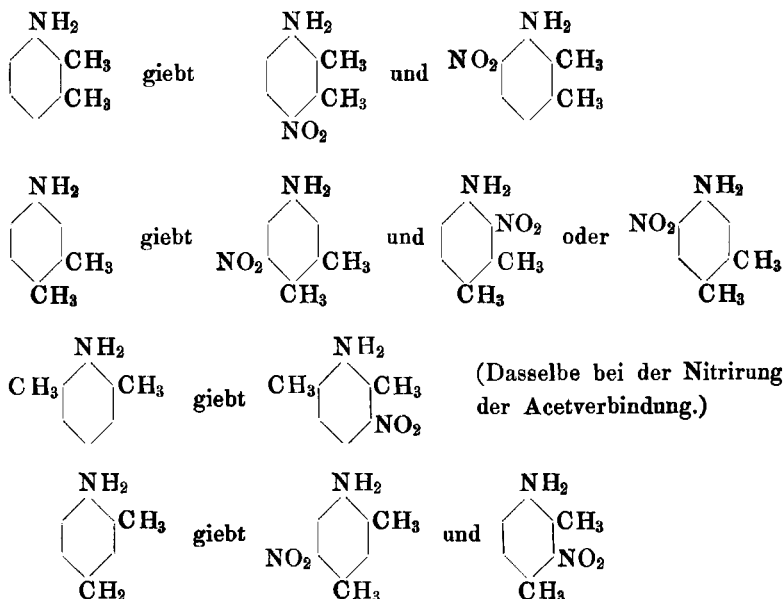


Die letztere ist schon a priori unwahrscheinlich, da zwei Nitrogruppen sich meist zu einander in Meta stellen, wenn, wie hier, die Möglichkeit dazu vorhanden ist. Eine Stütze der ersten Formel bildet noch folgende Thatsache. Durch Reduction der Acetylverbindung in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub, also unter Bedingungen, wo die Abspaltung der Acetylgruppe ausgeschlossen war, musste man ein Diamin erhalten, welches im ersten Falle der Metareihe, im zweiten der Orthoreihe angehören würde. Der Versuch zeigte nun, dass das in dieser Weise reducirte Acetderivat auf Phenanthrenchinon nicht reagirte, also nicht zwei Amidgruppen in Orthostellung enthalten

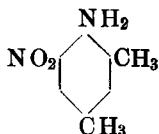
konnte. Es kann ihm demnach nur die Formel I zukommen. Mit salpetriger Säure lieferte es glatt eine Diazoverbindung, keinen Bismarckbraunartigen Körper, gerade wie, nach Witt's Untersuchungen, das Xylyldiamin 1, 3, 4, 6, welchem es seiner Constitution nach entspricht, wie beifolgende Formeln zeigen.



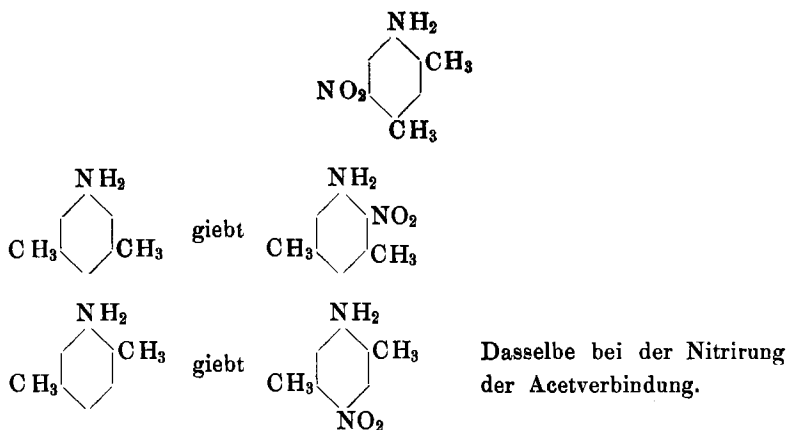
In folgender Tabelle sind die Resultate, welche wir bei der Nitrirung der Xylidine erhalten, mit den schon früher gewonnenen zusammengestellt:



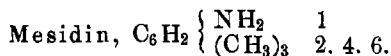
Bei der Nitrirung der Acetverbindung mit Salpetersäure allein und nachheriger Verseifung bildet sich:



und daneben in untergeordneter Menge jedoch auch



Beim Nitriren der Xylidine in schwefelsaurer Lösung scheint demnach die mit der Schwefelsäure verbundene Amidogruppe nicht den entscheidenden Einfluss auf die Eintrittsstelle der Nitrogruppe auszuüben, sondern diese letztere ersetzt dieselben Wasserstoffatome wie beim Nitriren der Xylole.



Mesidin, in der zehnfachen Menge Schwefelsäure gelöst, lässt sich sehr glatt bei 0° mit einem Molekül Salpetersäure nitriren. Das Reactionsproduct, auf Eis gegossen, wird mit Soda oder Ammoniak neutralisirt. Man erhält gelbe Flocken, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schöne gelbe, bei 73—74° schmelzende Nadeln bilden. Das so erhaltene Nitromesidin ist, wie nicht anders zu erwarten, mit dem von Maule¹⁾, Knecht²⁾ und Ladenburg³⁾ dargestellten identisch.

Ber. für $C_6H(NH_2)(CH_3)_3(NO_2)$	Gefunden
C 60.0	59.2 pCt.
H 6.7	7.1 »
N 15.55	15.7 »

Führt man die Nitrirung mit der etwas mehr als doppelten Menge Salpetersäure aus, so erhält man das Dinitromesidin, welches sich beim Eingiessen in Wasser in Form hellgelber Flocken vollständig ausscheidet, die beim Umkrystallisiren in schöne Nadeln vom

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 71, 137.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 98.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 179, 169.

Schmelzpunkt 193° übergehen, und mit dem von Fittig¹⁾ und Ladenburg²⁾ dargestellten Producte identisch sind.

Ber. für $C_6(NH_2)(CH_3)_3(NO_2)_2$		Gefunden
C	48.00	48.09 pCt.
H	4.88	4.94 »

Pseudocumidin, $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ (CH_3)_3 \end{array} \right. 1 \quad 2. 4. 5.$

Alle bis jetzt erwähnten Basen nitrirten sich ausserordentlich leicht und glatt, mit Ausnahme höchstens des 1, 3, 4-Orthoxylidins, bei welchem man etwas sorgfältiger arbeiten musste. Das Pseudocumidin dagegen verursachte ganz besondere Schwierigkeiten, und nur bei Einhaltung verschiedener Vorsichtsmaassregeln, lassen sich Verschmierung vermeiden und gute Resultate erzielen. Beim Nitriren des freien Cumidins in schwefelsaurer Lösung liess sich die Bildung von harzigen Nebenproducten, die der Reinigung der Nitrocumidine Schwierigkeiten in den Weg legten, nie ganz vermeiden. Bessere Resultate erhält man, wenn man das Cumidinnitrat in Schwefelsäure einträgt. Die Natur des Reactionsproductes ist in beiden Fällen dieselbe, es bilden sich gleichzeitig die zwei isomeren Nitrocumidine.

Je 10 g Cumidinnitrat werden fein gepulvert und in kleinen Antheilen in gut gekühlte Schwefelsäure eingetragen; die Temperatur schwankte zwischen -17° und -10° . Das Reactionsproduct wurde nun sofort auf gestossenes Eis gegossen und mit Soda oder Ammoniak versetzt. Die Temperatur darf nie 0° übersteigen, auch ein Ueberschuss von Alkali ist schädlich. Am besten ist es partiell in drei oder vier Malen zu neutralisiren, und jedesmal den Niederschlag abzufiltriren. Auf diese Weise bewirkt man auch schon eine theilweise Trennung der beiden Isomeren, denn die Orthoverbindung fällt vor der Meta aus. Die Niederschläge werden nach dem Abfiltriren schnell mit lauwarmem Alkohol aufgenommen, die Lösung filtrirt und verdunsten gelassen. Lässt man die Niederschläge längere Zeit auf dem Filter, so verschmieren sie meist, ebenso wenn man sie mit siedendem Alkohol aufnimmt. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich zuerst schön rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 46° aus, welche mit dem von Edler³⁾ durch Nitriren von Acetpseudocumidin erhaltenen Orthonitroderivate identisch sind (1. 2. 4. 5. 6 NH_2 , $(CH_3)_3$, NO_2).

Ber. für $C_6H(NH_2)(CH_3)_3(NO_2)$		Gefunden
C	60.0	60.5 pCt.
H	6.6	6.9 »
N	19.99	15.5 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 141, 138.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 197, 167.

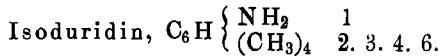
³⁾ Diese Berichte XVIII, 629.

Bei weiterem Verdunsten, oder bei Zusatz von wenig Wasser zu der lauwarmen Lösung und Abkühlen scheiden sich Krystalle aus, die successive bei $80 - 90^{\circ}$, $110 - 120^{\circ}$, $110 - 130^{\circ}$ schmolzen, die also Gemische des Edler'schen Cumidins mit dem Fittig-Laubinger¹⁾ und Meyer'schen²⁾ Metanitroderivate waren, aus welchen sich aber letzteres durch einfaches Umkrystallisiren nicht leicht rein erhalten liess. Versetzt man jedoch die Lösung dieser Gemische in Alkohol von 96 pCt. mit Schwefelsäure, so krystallisirt das Sulfat des Metanitrocumidins in schönen, gelben Blättchen aus. Aus demselben wird die Base in gelben Blättchen erhalten, welche bei 137° schmelzen und in jeder Beziehung mit der von Fittig und Laubinger und Meyer erhaltenen übereinstimmen. Man erhält circa 80—85 pCt. der Ortho- und 18—20 pCt. der Metaverbindung. Nimmt man bei der Nitrirung 20 Theile Schwefelsäure anstatt 10, so steigt die Menge der Metaverbindung auf etwa 25 pCt.

Die Analyse des Metanitrocumidins ergab:

Ber. für $C_6H(NH_2)(CH_3)_3(NO_2)$	Gefunden
C 60.0	59.8 pCt.
H 6.6	6.8 »
N 19.99	15.6 »

Bei der Nitrirung der Acetylverbindung des Pseudocumidins in schwefelsaurer Lösung erhält man ebenfalls nach dem Verseifen ein Gemisch der beiden isomeren Nitrocumidine.



Die Base muss wie das α -Orthoxylydin und das Pseudocumidin mit grosser Vorsicht und bei sehr niedriger Temperatur nitrirt werden. Es scheint, dass allgemein zwei benachbarte Methylgruppen in meta und para zur Amidogruppe die Basen sehr empfindlich gegen die Einwirkung der Salpetersäure machen. Am meisten tritt diese Eigenthümlichkeit bei dem Pseudocumidin zu Tage.

Das Nitroisoduridin krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Blättchen, die bei $87 - 88^{\circ}$ schmelzen.

Ber. für $C_6(NH_2)(CH_3)_4NO_2$	Gefunden
C 61.89	61.45 pCt.
H 7.21	7.5 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 151, 262.

²⁾ Diese Berichte XX, 966.