

128. St. Niementowski: Zur Kenntniss der Anhydroverbindungen.

[Dritte Mittheilung.]

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau in der Sitzung vom 20. April 1891.)

(Eingegangen am 3. März.)

Unter Hinweis auf meine früheren Mittheilungen<sup>1)</sup> über denselben Gegenstand, aus denen die Ziele meiner Untersuchungen der Anhydroverbindungen sich ergeben, gehe ich zur Schilderung einiger, noch vor längerer Zeit gesammelter experimenteller Erfahrungen auf diesem Gebiete über. Bemerket sei nur, dass die vorliegende Abhandlung wohl den Eindruck fragmentarischer, unzusammenhängender Notizen machen kann, was dadurch gerechtfertigt werden mag, dass dies nur Bruchstücke grösserer Versuchsreihen, die noch nicht genügend durchgearbeitet sind, die indessen schon in ihrer jetzigen Form für manche Fachgenossen gewisses Interesse besitzen dürften.

Darstellung des Aethenyldiamidotoluols, Schmp. 203° C.

Seit der Entdeckung des Aethenyldiamidotoluols von Hobrecker sind schon beinahe 20 Jahre verflossen. Mehrere Chemiker haben sich im Laufe dieser Zeit mit dem Körper beschäftigt, trotzdem gehört noch heute die Darstellung grösserer Mengen desselben zu keiner leichten Aufgabe. Die Ursache ist die sehr leichte Verseifbarkeit des *m*-Nitro-*p*-Acettoluids<sup>2)</sup>. Es genügt nämlich bei der sich entwickelnden Reactionswärme schon ein geringer Salzsäureüberschuss zur Verseifung bedeutender Menge des *m*-Nitro-*p*-Acettoluids. Das gebildete *m*-Nitro-*p*-Toluidin wird in *m-p*-Diamidotoluol übergeführt, welches seinerseits bei weiterem Verarbeiten der Reactionsflüssigkeit und besonders beim Eindampfen der entzinnten salzsauren Lösungen zur Bildung gefärbter schmieriger Nebenproducte Anlass giebt, die die Ausbeute an Aethenyldiamidotoluol verringern und dessen Reindarstellung äusserst erschweren. Bei den unvorsichtig geleiteten Reductionen, bei denen man conc. Salzsäure verwendet und nachdem die Reaction eingeleitet war, für genügende Kühlung nicht gesorgt hat, kommt es öfters vor, dass das Neben- zum Hauptproduct wird, und dann ist es mit Rücksicht auf Schonung des kostbaren Materials zweckmässig, aus den entzinnten und mit Alkali versetzten Lösungen das *m-p*-Diamidotoluol mit Aether auszuschütteln.

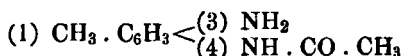
Das beim Eindampfen salzsaurer, *m-p*-Diamidotoluol enthaltender Lösungen entstehende rothe Nebenproduct verdankt seine Entstehung

<sup>1)</sup> St. Niementowski, diese Berichte XIX, 715 und XX, 1874.

<sup>2)</sup> S. Kleemann, diese Berichte XIX, 334.

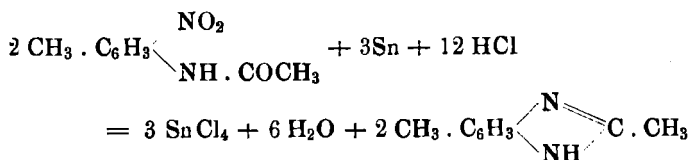
dem oxydirenden Einflusse des Sauerstoffes der Luft, und es scheint mit dem von Fischer und Sieder<sup>1)</sup> dargestellten Oxydationsproducte des *m-p*-Diamidotoluols identisch zu sein. Es entsteht schneller und in grösserer Menge aus solchen Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter der Einwirkung des Eisenchlorids, welches, nebenbei bemerkt, reines salzsaures Aethenyldiamidotoluol nicht verändert.

Verwendet man bei der Reduction sehr verdünnte Salzsäure und trachtet, dass die Temperatur während der ganzen Reactionsdauer möglichst niedrig erhalten bleibt, so erhält man als Endproduct an Stelle des erwarteten Aethenyldiamidotoluols das *m*-Amido-*p*-Acettoluid



chmp. 130° C. Dieser Körper ist zuerst von Boessneck<sup>2)</sup> bei der Reduction des *m*-Nitro-*p*-Acettoluids mit Eisessig und Eisenspähen, später von Sigm. Bankiewicz bei der Reduction mit Schwefelammonium beobachtet worden.<sup>3)</sup> Meine Erfahrungen beweisen, dass die Bildung des *m*-Amido-*p*-Acettoluids nicht von dem Reducionsmittel, sondern nur von der Energie mit der sich die Reaction vollzieht, abhängig ist.

Die Ausbeute an Aethenyldiamidotoluol ist nach meinen Beobachtungen verhältnissmässig am besten bei recht vorsichtiger Reduction ganz reinen *m*-Nitro-*p*-Acettoluids mit den gemäss der Gleichung:



berechneten Zinn- und conc. Salzsäuremengen. Es ist zweckmässig, in einem Kolben nicht über 30 g des Nitrokörpers zu reduciren und die Salzsäure mit gleichem Volumen Wasser zu verdünnen. Nachdem aus dem Reactionsproduct das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und die Filtrate eingedampft worden sind, zerlegt man das Chlorhydrat mit Ammoniak oder Natronlauge, und reinigt die freie Base durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist.

Die andere Methode der Darstellung des Aethenyldiamidotoluols, die auf der Einwirkung des Eisessigs auf *m-p*-Toluyldiamin beruht, ist besonders in Anbetracht dessen, dass man gegenwärtig reines *m-p*-Toluyldiaminchlorhydrat käuflich beziehen kann, recht bequem und empfehlenswerth.

<sup>1)</sup> Otto Fischer und Ludwig Sieder, diese Berichte XXIII, 3802.

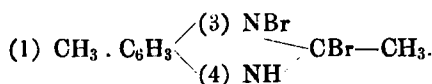
<sup>2)</sup> P. Boessneck, diese Berichte XIX, 1757.

<sup>3)</sup> Sigm. Bankiewicz, diese Berichte XXII, 1399.

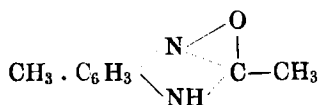
Chemisch reines Aethenyldiamidotoluol ist schneeweiss und schmilzt bei 203° C. Es ist dies der ursprünglich von Hobrecker<sup>1)</sup> angegebene Schmelzpunkt. Der öfters in der Literatur anzutreffende, von Ladenburg herrührende Schmelzpunkt 198—199° kommt, wie auch schon von anderer Seite hervorgehoben worden ist (Banskiewicz l. c.), der ungenügend gereinigten Substanz zu.

#### Bromirung des Aethenyldiamidotoluols.

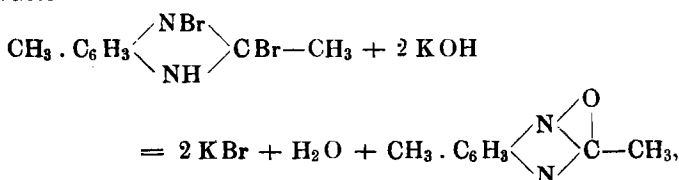
Lässt man für Aethenyldiamidotoluol die ihm gewöhnlich zugeschriebene Formel gelten, so ist es denkbar, dass dieser Körper ein Brommolekül aufnehmen wird unter Bildung eines Bromadditionsproductes von der Formel



Einen dahin zielenden und diese Vermuthung bestätigenden Versuch habe ich schon vor fünf Jahren angestellt und gefunden, dass das entstandene bromhaltige Derivat durch Kalihydrat in eine neue in Nadeln krystallisirende, bei 156° C. schmelzende Base übergeführt wird, welche bei den Analysen Zahlen ergab, die mit der Formel eines Oxäthenyldiamidotoluols



annähernd übereinstimmten. Da ich den Vorgang folgendermaassen formulirte:



so glaubte ich einen allgemeinen und bequemen Weg zur Darstellung der Oxanhydroverbindungen gefunden zu haben.

Ich habe mich nun vorerst bemüht, grössere Mengen der neuen Base darzustellen, doch trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen wollte dies nicht gelingen.

Einzelne bei dieser Gelegenheit gesammelte Erfahrungen hier zu beschreiben, würde zu weit führen; ich möchte nur bemerken, dass die wesentlichsten Resultate dieselben waren, sowohl beim Bro-

<sup>1)</sup> F. Hobrecker, diese Berichte V, 920.

miren in Schwefelkohlenstoff- und Eisessiglösung, wie auch bei der Einwirkung der Bromdämpfe auf trocknes Aethenyldiamidotoluol, — natürlich vorausgesetzt, dass die angewendeten Brommengen sich immer gleich blieben. Ob bei directer Sonnenbeleuchtung oder im Schatten, bei Zimmertemperatur oder bei  $-5^{\circ}$  C. gearbeitet wurde, blieb ebenfalls ohne Einfluss.

Beispielsweise sei das Ergebniss eines Versuches der Bromirung in Eisessiglösung beschrieben:

In eine gut gekühlte Auflösung von 30 g Aethenyldiamidotoluol in 170 g Eisessig wurde eine solche von 33 g Brom in 50 g Eisessig portionsweise eingeschüttet.

Nach 24 Stunden schieden sich aus der Reactionsmasse 42 g gelb gefärbter Schuppen, die bei ca.  $295^{\circ}$  C. zu einer schwarz gefärbten Flüssigkeit schmolzen. (Fraction I.)

Das Filtrat liefert nach dem Abdestilliren des grössten Theils der Essigsäure 12 g grau gefärbter Nadeln, die bei  $240^{\circ}$  erweichen und bei  $275^{\circ}$  C. geschmolzen sind. (Fraction II.)

Die letzte Mutterlauge hinterlässt nach vollständigem Verjagen der Essigsäure eine dunkelbraun gefärbte schmierige Masse, die auch im Laufe von zwei Monaten, der Winterkälte ausgesetzt, nicht krystallisirte. (Fraction III.)

Die I. Fraction gab nach zweimaligem Auskrystallisiren aus Eisessig, wobei ihr Schmelzpunkt auf  $197^{\circ}$  stieg, folgende Zahlen bei den Analysen:

- I. 0.2948 g Substanz, exsiccator trocken, gaben 0.3487 g Kohlensäure und 0.0810 g Wasser.  
 II. 0.3614 g Substanz gaben 0.4272 g Kohlensäure und 0.1006 g Wasser.  
 III. 0.3226 g Substanz gaben 27.4 ccm Stickstoff bei  $11.2^{\circ}$  C. und 723 mm Barometerstand.  
 IV. 0.2344 g Substanz gaben (nach Carius) 0.3235 g Bromsilber, (entspricht 0.13766 g Brom).

		Berechnet		Gefunden:				
für $C_9H_{10}N_2Br_2$		für $C_9H_9N_2Br_3$		I.	II.	III.	IV.	
$C_9$	108	35.29	$C_9$ 108	28.05	32.26	32.24	—	pCt.
$H_{10}$	10	3.27	$H_9$ 9	2.34	3.05	3.06	—	»
$N_2$	28	9.15	$N_2$ 28	7.27	—	—	9.64	»
$Br_2$	160	52.28	$Br_3$ 240	62.34	—	—	—	58.73 »
306		99.99	385		100.00			

Daraus ergibt sich, dass der Körper als Gemenge eines Dibromäthyldiamidotoluols mit einem Tribromderivat aufzufassen ist. Dies wird bestätigt durch dessen Verhalten gegen Wasser und kaustische Alkalien. Mit Wasser übergossen, verlieren die gelben Schuppen ihre Farbe und gehen in weisse bromwasserstoffsäure Salze des Aethenyl-

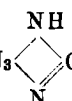
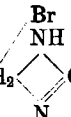
diamidotoluols und Bromäthyldiamidotoluols über. Die Basen können durch Alkalien in freiem Zustande ausgeschieden und durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol von einander getrennt werden. Als schwerer löslich krystallisirt zuerst das Bromäthyldiamidotoluol  $C_9H_9N_2Br$ , Schmelzpunkt  $216^{\circ}C$ ., welches als neues Isomere dieser Zusammensetzung erkannt wurde.

Die II. Fraction enthielt schon kein Bibromadditionsproduct, (wie aus dem Mangel der gelben Färbung zu schliessen ist) sondern bestand aus bromwasserstoffsauren Salzen des Aethenyldiamidotoluols neben geringen Mengen desselben Salzes des Bromäthyldiamidotoluols.

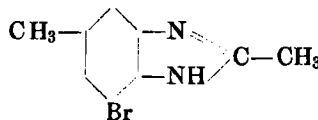
Die in Freiheit gesetzte Base der Fraction III musste zuerst durch Ueberführen in salzsaures Salz und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden. Sie schmolz dann um  $200^{\circ}C$ . Durch weiteres langwieriges Krystallisiren aus Aceton resp. Alkohol wurden schliesslich zwei Fractionen ausgeschieden und analysirt:

- I. 0.2489 g einer bei  $203-204^{\circ}C$ . schmelzenden lufttrocknen Substanz gaben 30.8 ccm Stickstoff bei  $13.8^{\circ}C$ . und 735 mm Barom.  
 II. 0.1721 g bei  $175^{\circ}$  erweichender, bei  $185^{\circ}C$ . schmelzender Substanz gaben 21.9 ccm Stickstoff bei  $14^{\circ}C$ . und 733 mm Barom.

Berechnet

				
für $CH_3 \cdot C_6H_5$		für $CH_3 \cdot C_6H_2$		Gefunden:
				I. II.
Stickstoff	19.17	12.44	14.11	14.46 pCt.

Dieselben scheinen aus Aethenyldiamidotoluol neben grösseren Mengen des Bromäthyldiamidotoluols zu bestehen. Es muss indessen vorläufig unentschieden bleiben, ob auch besonders die zweite Fraction das von A. Hartmann<sup>1)</sup> beschriebene bei  $197-198^{\circ}C$ . schmelzende Bromäthyldiamidotoluol von der Structur:



nicht enthalten hat.

Bromäthyldiamidotoluol, Schmelzpunkt  $216^{\circ}C$ .

Der Körper entsteht, wie oben erwähnt, beim Bromiren des Aethenyldiamidotoluols in Eisessig oder Schwefelkohlenstofflösung. Die aus der Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes durch Ammoniak

<sup>1)</sup> A. Hartmann, diese Berichte XXIII, 1049.

oder Alkalilaugen in Freiheit gesetzte freie Base schmilzt gewöhnlich bei ca. 207—214° C. Sie wird gereinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist, wobei der Schmelzpunkt auf 216° C. erhöht wird. — Sehr zweckmässig erwies es sich, das Bromäthyldiamidotoluol durch Ueberführen in das salzsaure Salz zu reinigen. —

I. 0.3513 g Substanz gaben 0.6172 g Kohlensäure und 0.1430 g Wasser.

II. 0.2010 g Substanz gaben 23.1 ccm Stickstoff bei 23° C. und 720 mm Barom.

Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> Br			Gefunden	
			1.	II.
C <sub>9</sub>	108	48.00	47.91	— pCt.
H <sub>9</sub>	9	4.00	5.52	— „
N <sub>2</sub>	28	12.44	—	12.26 „
Br	80	35.55	—	— „
	225	99.99		

Das Bromäthyldiamidotoluol krystallisirt in schneeweißen Nadeln, Schmelzpunkt 216° C. — Es ist in Weingeist und Aceton schon in der Kälte sehr leicht löslich, etwas schwerer löslich in Aethylacetat. Von Benzol und Chloroform wird es sehr wenig aufgenommen, in siedendem Wasser und Schwefelkohlenstoff beinahe ganz unlöslich.

Gegen Kalihydrat erwies sich dieser Körper sowohl in wässriger wie auch in weingeistiger Lösung, auch bei mehrstündigem Kochen indifferent. Metallisches Natrium in Amylalkohol, Zinn und Salzsäure in der Kochhitze blieben ebenfalls ohne Einwirkung.

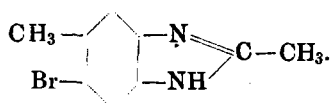
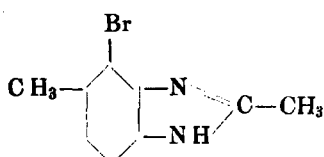
Ueber die Stellung des Bromatoms im Molekül des Bromäthyldiamidotoluols orientiren bis zum gewissen Grade dessen Verhalten gegen Silbernitrat und gegen kochende concentrirte Salpetersäure.

In weingeistigen Lösungen des neuen Körpers entsteht beim Kochen mit Silbernitrat kein Niederschlag von Bromsilber. Dadurch wird die von vorn herein wenig wahrscheinliche Annahme, das Bromatom könnte ein Wasserstoffatom der Methylgruppe des Benzolkernes oder des Anhydrorings ersetzen, ausgeschlossen, — weil, wie K. E. Schulze<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, aus Benzylchlorid und analog constituirten Körpern beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung das Halogen als Halogensilber sehr leicht ausgeschieden wird. —

Wie weiter unten beschrieben wird, konnte beim Nitriren des Bromäthyldiamidotoluols mit höchst concentrirter Salpetersäure in der Siedehitze nur ein Mononitroderivat erhalten werden, — dieses führt zur Annahme, das Bromatom müsse ein Wasserstoffatom des Benzol-

<sup>1)</sup> K. E. Schulze, diese Berichte XVII, 1675.

kernes ersetzen — entsprechend einer der folgenden beiden theoretisch möglichen Formeln:



Um das neue Bromäthyldiamidotoluol genau zu charakterisieren, wurden folgende Salze der Base dargestellt:

Chlorwasserstoffsäures Bromäthyldiamidotoluol,  
 $C_9H_9N_2Br \cdot HCl + 2H_2O$ .

Aus weingeistiger mit Salzsäure versetzten Lösung der Base scheidet sich das Salz in langen und derben Nadeln, die keinen scharfen Schmelzpunkt besitzen. Die Bestimmung des Krystallwassergehaltes fiel zu hoch aus, weil bei 105° C. schon bedeutende Mengen des Salzes sublimiren; — indessen weist die Chlor-Bestimmung in wasserhaltiger Substanz auf einen Gehalt von 2 Molekül Wasser.

- I. 0.5918 g Substanz lufttrocken verloren bei 105° C. 0.0799 g Wasser.  
 II. 0.2660 g Substanz lufttrocken gaben 0.1243 g Chlorsilber entsprechend 0.03075 g Chlor.

	Berechnet für $C_9H_9N_2Br \cdot HCl + 2H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Wasser	12.10	13.50	— pCt.
Chlor	11.93	—	11.56 »

Bromwasserstoffsäures Bromäthyldiamidotoluol,  
 $C_9H_9N_2Br \cdot HBr + 2H_2O$ , dargestellt wie das chlorwasserstoffsäure Salz, ist schwerer löslich als jenes.

- I. 0.4254 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 110° C 0.0445 g Wasser.  
 II. 0.4368 g Substanz (lufttrocken) gaben 0.2398 g Bromsiber entsprechend 0.10204 g Brom.

	Berechnet für $C_9H_9N_2Br \cdot HBr + 2H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
Wasser	10.52	10.46	— pCt.
Brom	23.39	—	23.38 »

Salpetersäures Bromäthyldiamidotoluol,  $C_9H_9N_2Br \cdot HNO_3$ . Dargestellt wie die vorhergehenden Salze. Zersetzt sich bei 228° C. Enthält kein Krystallwasser.

0.1470 g Substanz (lufttrocken) gaben 19.6 cem. Stickstoff bei 15° C. und 731 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_9H_9N_2Br \cdot HNO_3$	Gefunden
Stickstoff	14.58	15.06 pCt.

Nitrobromäthyldiamidotoluol Schmp. 219° C. — 12 g Bromäthyldiamidotoluol wurden allmählich in 50 g rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.53) eingetragen und sodann 20 Minuten zum Sieden erhitzt. Das erkaltete Product wurde in das 15fache Gewicht kalten Wassers eingetragen, wobei sofort die Ausscheidung weisser Nadeln des salpetersauren Nitrobromäthyldiamidotoluols (Schmelzpunkt 207°) erfolgt. Durch Kochen mit Alkalilaugen wird daraus das Nitrobromäthyldiamidotoluol in Form intensiv gelb gefärbter Nadeln in Freiheit gesetzt, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 219° C zeigten. Dasselbe Product entsteht auch, wenn man die Salpetersäure in der Kälte einwirken lässt.

- I. 0.2195 g Substanz (lufttrocken) gaben 0.3231 g Kohlensäure und 0.0633 g Wasser.  
 II. 0.1756 g derselben Substanz gaben 24 ccm. Stickstoff bei 15.2° C und 733 mm Barometerstand.

Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$		$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array}$	$\text{C} \cdot \text{CH}_3$	Gefunden		
				I.	II.	
$\text{C}_9$	108	40.00		40.14	—	pCt.
$\text{H}_8$	8	2.96		3.20	—	«
$\text{N}^3$	42	15.55		—	15.46	«
$\text{Br}$	80	29.63		—	—	«
$\text{O}_2$	32	11.86		—	—	«

Nitrobromäthyldiamidotoluol löst sich in siedendem Essigäther, Weingeist, Chloroform und Aceton, etwas schwerer in siedendem Benzol und Schwefeläther. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Die Salze des Nitrobromäthyldiamidotoluols zeichnen sich der freien Base gegenüber durch ihre grössere Löslichkeit im Wasser und die rein weisse Färbung aus.

Chlorwasserstoffsäures Salz krystallisirt in weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Schwefelsäures Salz. Von allen drei untersuchten Salzen am leichtesten in Wasser löslich. Die in der Wärme gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte, in der allmählich büschelförmige Gebilde plattgedrückter Nadeln entstehen.

Salpetersäures Salz  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_3\text{BrO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ . Wie erwähnt, scheidet sich diese Verbindung beim Eintragen des Nitrirungsproductes des Bromäthyldiamidotoluols in Wasser aus. Zur Analyse wurde sie vorbereitet durch Lösen der freien Nitrobase in Salpetersäure.



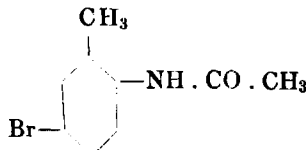
0.1756 g lufttrockener Substanz gaben 24 ccm Stickstoff bei 15.2° C und 733 mm Barometerstand.

Ber. für $C_9H_8N_3BrO_2 \cdot HNO_3$	Gefunden
Stickstoff 16.82	16.89 pCt.

### Bromirung des *o*-Acettoluids.

Die Angaben über die Bromirung des Acettoluids finden sich in den Arbeiten von E. Wróblewski<sup>1)</sup>. Seine erste Methode beruht in der Einwirkung von Brom auf in Wasser suspendirtes *o*-Acettoluid, die zweite in der Einwirkung der Bromdämpfe auf eine Auflösung des *o*-Acettoluids in 50 pCt. Essigsäure. Im Laufe meiner Arbeiten habe ich beide Methoden angewendet und gefunden, dass die zweite den Vorzug verdient, besonders, wenn die 50 pCt. Essigsäure durch Eisessig ersetzt wird.

Ich verfuhr folgendermaassen: 200 g *o*-Acettoluid (Schmp. 107° C.) wurden in 1300 g Eisessig gelöst und durch diese Lösung ein mit Bromdämpfen beladener Luftstrom so lange geleitet, bis der Kolbeninhalt zu einer festen Krystallmasse weisser Nadeln erstarrte. Das durch Coliren und Auspressen von der Mutterlauge befreite feste Product liefert nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol chemisch reines *m*-Brom-*o*-Acettoluid (Schmp. 156—157° C.).



Die Ausbeute beträgt ca. 150 g.

Die eisessigsäuren Mutterlauge enthalten noch bedeutende Mengen des *m*-Brom-*o*-Toluidins in Form des bromwasserstoffsäuren Salzes, welches seine Entstehung der verseifenden Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf das *m*-Brom-*o*-Acettoluid, verdankt. Dieses Salz krystallisirt nach dem Abdestilliren des Eisessigs in perlmutterglänzenden Blättchen, welche einmal in trockenem Zustande erhalten, nur sehr schwer von siedendem Eisessig, etwas leichter von Amylalkohol aufgenommen werden. Im Capillarrohr schwärzt sich das Salz bei 260° und zersetzt sich bei 280° C.

I. 0.3428 g lufttrockner Substanz gaben 0.3972 g Kohlensäure und 0.1074 g Wasser.

II. 0.2069 g Substanz gaben (mit Kalk geglüht) 0.2944 g Bromsilber entsprechend 0.12527 g Brom.

<sup>1)</sup> E. Wróblewski, Ann. Chem. Pharm. 168, 162 und 192, 206.

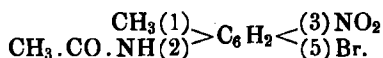
Ber. für $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\left\langle \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{HBr} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$			Gefunden		
			I.	II.	
$\text{C}_7$	84	31.46	31.00	—	pCt.
$\text{H}_9$	9	3.37	3.48	—	«
$\text{N}$	14	5.24	—	—	«
$\text{Br}_2$	160	59.92	—	60.54	«
	267	99.99			

Durch Alkalilaugen wird aus diesem Salz schon in der Kälte die Base in Freiheit gesetzt, und zweckmässig durch Destillation im Wasserdampfströme gereinigt. Auf diese Weise erhalten schmilzt sie bei  $58^\circ \text{C}$ , erwies sich sonst in allen ihren Eigenschaften mit der von E. Wróblewski dargestellten Base identisch.

I. 0.1908 g Substanz (lufttrocken) gaben 0.3187 g Kohlensäure und 0.0756 g Wasser.

Ber. für $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_3\left\langle \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$			Gefunden
$\text{C}_7$	84	45.16	45.55 pCt.
$\text{H}_8$	8	4.30	4.40 »
$\text{N}$	14	7.53	— »
$\text{Br}$	80	43.01	— »
	186	100.00	

*m*-Nitro-*m*-brom-*o*-acettoluid,



Zum ersten Mal wurde der Körper ebenfalls von E. Wróblewski gewonnen<sup>1)</sup>, doch hat ihn dieser Forscher weder analysirt noch überhaupt in reinem Zustande erhalten und beschrieben; — dieses veranlasst mich, Näheres über dessen Darstellung und Eigenschaften mitzutheilen.

Fein gepulvertes *m*-Brom-*o*-Acettoluid wird in das vierfache Gewicht Salpetersäure, spec. Gewicht 1.48, mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur der Säure nicht über  $25^\circ \text{C}$ . steigt. Das Reactionsproduct wird nach etwa einer Stunde in kaltes Wasser gegossen, der ausgeschiedene Niederschlag am Colirtuch gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt.

0.2531 g Substanz (exsiccator-trocken) gaben mit Kalk geglüht 0.1754 g Bromsilber, entsprechend 0.074638 g Brom.

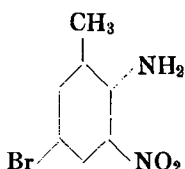
Ber. für $\text{CH}_3\text{.CO.NH}\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_2\left\langle \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{Br} \end{array} \right.$			Gefunden
Brom	29.30		29.48 pCt.

<sup>1)</sup> Wróblewski, Ann. Chem. Pharm. 192, 207.

*m*-Nitro-*m*-brom-*o*-acettoluid krystallisirt aus 50procentiger Essigsäure in gelblich weissen Nadeln, die bei 205° C. schmelzen; aus Eisessig in derben, sehr gut ausgebildeten, rhombischen Platten. Diese Lösungsmittel eignen sich am besten zum Reinigen des Körpers, weil andere, besonders Alkohol, eine theilweise Verseifung der Acetamidogruppe bewirken.

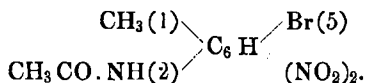
Es löst sich in siedendem Eisessig, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol; von diesem letzteren wird es nur in sehr geringer Menge aufgenommen, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in haarfeinen Nadeln. Dieselbe Krystallform nimmt es auch beim Erkalten wässriger Lösungen an, in denen es sich überhaupt nur in Spuren vorfindet.

Beim Erhitzen mit Alkalilaugen nimmt die wässrige Lösung eine rothe Färbung an, die sie dem Verseifungsproducte, dem *m*-Nitro-*m*-brom-*o*-toluidin verdankt. Der letztere Körper kann im Wasserdampfstrom destillirt werden, er sammelt sich dann in der Vorlage in Form orangegelber Blätter oder Nadeln an, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 145° C. schmelzen. Er ist identisch mit dem von Wróblewski beschriebenen *m*-Nitro-*m*-Brom-*o*-toluidin,



für welches dieser Forscher den Schmelzpunkt bei 139° C. und Nevile und Winther<sup>1)</sup> bei 143° C. angeben.

Dinitro-*m*-brom-*o*-acettoluid,



Trägt man einen Theil des gepulverten *m*-Brom-*o*-Acettoluids in ein Gemisch aus einem Theil Natronsalpeter und zwanzig Theilen concentrirter Schwefelsäure ein, und lässt das Product einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich nach dem Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser ein Nitrokörper aus, welcher nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Weingeist oder besser aus 50procentiger Essigsäure, einen constanten Schmelzpunkt von 244° C. zeigte. Der Körper wurde bei der Analyse als ein Dinitro-*m*-Brom-*o*-Acettoluid erkannt.

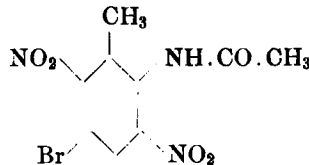
<sup>1)</sup> R. H. C. Nevile und A. Winther, diese Berichte XIII, 969.

- I. 0.2817 g Substanz exsiccator-trocken gaben 0.3508 g Kohlensäure und 0.0690 g Wasser.  
 II. 0.2518 g gaben 30.4 ccm Stickstoff bei 19° C und 735 mm Barom.  
 III. 0.1499 g gaben 18.4 ccm Stickstoff bei 19.5° C und 735 mm Barom.  
 IV. 0.2448 g gaben nach dem Glühen mit Kalk 0.1387 g Bromsilber, entsprechen 0.0590212 g Brom.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H} \\ \diagup \\ \text{Br} \\ \text{CH}_3\text{CONH} \end{array}$		Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C <sub>9</sub>	108	33.96	33.96	—	—	— pCt.
H <sub>8</sub>	8	2.52	2.72	—	—	— >
N <sub>3</sub>	42	13.20	—	13.46	13.66	— >
Br	80	25.16	—	—	—	24.11 >
O <sub>5</sub>	80	25.16	—	—	—	— >
	318	100.00				

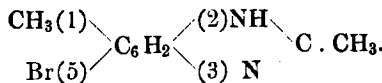
Das Dinitro-*m*-brom-*o*-acettoluid krystallisirt in weissen, schwach gelblich gefärbten, concentrisch gruppirten haarfeinen Nadeln. Dieselben schmelzen unter Aufschäumen und Bräunung bei 244° C. Es ist löslich in siedendem Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigäther, äusserst schwer in Benzol, Toluol und Chloroform. Beinahe absolut unlöslich in Wasser.

Von den drei für diese Verbindung theoretisch möglichen Formeln scheint mir diejenige eines *p*-Dinitrokörpers

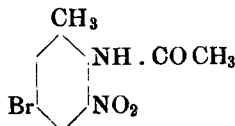


die wahrscheinlichste; ich werde nicht versäumen, weitere Experimente anzustellen, um diese Vermuthung zu stützen.

*m*-Bromis*o*äthenyldiamidotoluol.

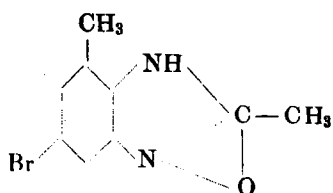


Bei der Reduction des *m*-Brom-*m*-nitro-*o*-acettoluids



mit Zinn und Salzsäure entsteht neben dem in der Ueberschrift genannten

Körper noch ein anderer, den Oxanhydroverbindungen angehörender, nämlich das *m*-Brom-oxisoäthyldiamidotoluol von der Constitution



Die Beschreibung des Körpers soll später im Zusammenhang mit anderen Oxanhydroverbindungen gegeben werden, hier möchte ich nur bemerken, dass ich darin einen neuen Beweis der Ansicht erblicke, der Klasse der Anhydroverbindungen entspricht diejenige der Oxanhydroverbindungen, und dass diese letzteren als Zwischenglieder beim Uebergang von ortho-nitrierten Acidylaminen zu Anhydroverbindungen aufzufassen sind, ähnlich den Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen, den Mittelgliedern beim Uebergang von Nitro- zu Amidokörpern.

Die beiden bei der Reduction des *m*-Brom-*m*-nitro-*o*-acettoluids entstehenden Körper, können Dank der Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes des *m*-Bromoxisoäthyldiamidotoluols leicht getrennt werden. Dieses salzsaure Salz scheidet sich sofort beim Erkalten des noch zinnhaltigen Reductionsproductes in reinem Zustande in langen weissen seideglänzenden Nadeln aus — in der Mutterlauge bleibt dann das Zinndoppelsalz des *m*-Bromoxisoäthyldiamidotoluols zurück. Dieses letztere wird mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelzinn eingedampft und das auskrystallisirende chlorwasserstoffsäure Salz auf freie Base verarbeitet. Bei dieser Operation ist besondere Vorsicht geboten. Unter gewissen Bedingungen, die bis jetzt nicht näher erforscht werden konnten, scheidet sich die Anhydrobase als schweres Oel aus, welches manchmal jahrelang in öligem Zustande verbleibt.

Verfügt man über etwas grössere Menge des Chlorhydrates, so fand ich zweckmässig aus concentrirter wässriger Lösung die Base in der Kälte mit Ammoniak in Freiheit zu setzen. Sie scheidet sich dann als weisse Masse aus, deren Schmelzpunkt von 120—130° nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Weingeist auf 244—246° steigt. Besitzt man dagegen nur geringe Quantitäten des Chlorhydrates, so ziehe ich vor, dasselbe in vollkommen trockenem Zustande in absolutem Alkohol zu suspendiren und mit berechneter Menge festen Aetzkalis oder -Natrons in der Kochhitze zu versetzen. Die alkoholische Lösung der Base wird durch Filtriren von anorganischen Salzen geschieden und zur Krystallisation gestellt.

*m*-Bromoxisoäthyldiamidotoluol vom constanten Schmelzpunkt 244—246° C. ergab bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 0.2604 g Substanz gaben 0.4612 g Kohlensäure und 0.0912 g Wasser.  
 II. 0.1219 g Substanz gaben 12.9 ccm Stickstoff bei 22° C. und 737 mm Barom.  
 III. 0.1468 g Substanz gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 16° C. und 743 mm Barom.

für	Berechnet		Gefunden		
	CH <sub>3</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NH N	I.	II.	III.
C <sub>9</sub>	109	48.00	48.30	—	— pCt.
H <sub>9</sub>	9	4.00	3.93	—	— „
N <sub>2</sub>	28	12.44	—	11.48	11.52 „
Br	80	35.55	—	—	— „
	<hr/>	<hr/>			
	225	99.99			

Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 244—246° C. Sie krystallisirt gewöhnlich in sehr gut ausgebildeten farblosen Täfelchen, die dem rhombischen System anzugehören scheinen, bei raschem Erkalten der gesättigten alkoholischen Lösungen krystallisirt sie manchmal in Nadeln. Einmal in krystallinischem Zustande erhaltenes *m*-Brom-isoäthyldiamidotoluol ist nur sehr schwer in organischen Solventien löslich. Benzol und Toluol nehmen es beinahe gar nicht auf, sehr schwer löst es sich in Aceton, Chloroform und Aethylalkohol, etwas leichter in Amylalkohol. Ebenso sehr schwer löslich in Wasser.

Den anderen Anhydroverbindungen analog, besitzt auch dieser Körper einen ausgeprägten basischen Charakter. Mit Säuren bildet er Salze, von denen einige (z. B. das salzsaure Salz) mit der freien Base die Eigenschaft theilen, aus Lösungsmitteln nur schwer auszukrystallisiren, doch einmal in krystallinischem Zustande gewonnen, büßen dieselben bei folgenden Krystallisationen an ihrer Löslichkeit (in Wasser) immer mehr ein, obwohl der Reinheitsgrad des Präparates anscheinend unverändert bleibt.

Chlorwasserstoffsäures *m*-Bromisoäthyldiamidotoluol, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>Br.HCl + H<sub>2</sub>O. Es krystallisirt aus Weingeist in hellgelben Schuppen, aus Wasser in weissen Nadeln. Es enthält ein Molekül Krystallwasser, welches indessen im Laufe mehrerer Tage schon im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht.

- I. 0.3584 g lufttrockene Substanz verloren bei 110° C. 0.0236 g Wasser.  
 II. 0.2055 g derselben Substanz verloren bei 110° C. 0.0122 g Wasser.  
 III. 0.1932 g derselben bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0.2944 g Kohlensäure und 0.0655 g Wasser.  
 IV. 0.3797 g exsiccatorrockener (also krystallwasserfreier) Substanz gaben 0.2057 g Chlorsilber, entsprechend 0.050887 g Chlor.

Berechnet			Gefunden				
für $C_9H_9N_2Br.HCl + 1 aq$			I.	II.	III.	IV.	pCt.
1 aq	18	6.44	6.58	5.93	—	—	
$C_9$	108	41.30	—	—	41.55	—	>
$H_{10}$	10	3.83	—	—	3.76	—	>
$N_2$	28	10.71	—	—	—	—	>
Br	80	30.60	—	—	—	—	>
Cl	35.5	13.53	—	—	—	13.40	>

Zur I., II. und III. Analyse wurde ein Salz genommen, welches aus krystallisirtem *m*-Bromisoäthyldiamidotoluol dargestellt war, bei der Analyse IV kam zur Verwendung ein Präparat, welches aus einer mehrere Wochen in öligem Zustande verharrenden Base gewonnen war. Die Uebereinstimmung der Eigenschaften und Zusammensetzung beider Salze bestätigt in willkommener Weise die chemische Identität des öligen und krystallinischen *m*-Bromisoäthyldiamidotoluols.

Salpetersaures *m*-Bromisoäthyldiamidotoluol,  $C_9H_9N_2Br.HNO_3$ , wurde dargestellt durch Auflösen der öligen Base in verdünnter Salpetersäure und Krystallisation aus Wasser, in welchem es in der Kälte schwer löslich ist. Es krystallisirt in feinen weissen Nadeln. Schmilzt mit Zersetzung bei 217—219° C.

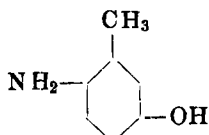
0.1546 g exsiccatorrockener Substanz gaben 19.6 ccm Stickstoff bei 12° C. und 725 mm Barom.

Ber. für $C_9H_9N_2Br.HNO_3$		Gefunden
Stickstoff	14.58	14.39 pCt.

#### Nitrirung des *m*-Acettoluids.

Der Verlauf der Nitrirung des *m*-Acettoluids mit freier Salpetersäure ist weniger glatt als derjenige seiner Isomeren. So erhielt ich z. B. bei einem der Versuche aus 40 g *m*-Acettoluid kaum 25 g des Rohproductes, trotzdem genau nach der Vorschrift von Beilstein und Kuhlberg<sup>1)</sup> verfahren und die Maximaltemperatur von + 5° C. während der Nitrirung nicht überschritten wurde.

Aus diesen 25 g des Rohproductes wurden nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist (94 pCt.) kaum 6 g des reinen *o*-Nitro-*m*-acettoluids Schmelzpunkt 102° C. erhalten; der Rest bestand aus nicht näher untersuchten öligen Producten, neben dem von Staedel<sup>2)</sup> beschriebenen *o*-Nitro-*m*-kresol Schmelzpunkt 56° C.,

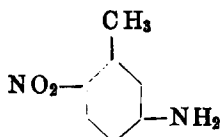


<sup>1)</sup> Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 158, 348.

<sup>2)</sup> Staedel, Ann. Chem. Pharm. 217, 51.

welches auf Grund seiner grösseren Löslichkeit in Benzol vom *o*-Nitro-*m*-acettoluid getrennt wurde.

*o*-Nitro-*m*-acettoluid sollte das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Isoäthyldiamidotoluols bilden. Zur Zeit, wo diese Versuche angestellt wurden, galt noch für jenes Präparat die von Beilstein und Kuhlberg aufgestellte Formel, nämlich diejenige eines ortho-nitriren Acidylamins. Ich überzeugte mich indessen bald von der Unrichtigkeit dieser Ansicht. Das Reductionsproduct des *o*-Nitro-*m*-acettoluids konnte mit quantitativer Ausbeute einerseits in Tolu-chinon<sup>1)</sup> (Schmelzpunkt 67° C.), andererseits in Diacet-*p*-diamido-toluol<sup>2)</sup>, für welches ich den Schmelzpunkt 216° C. beobachtet habe, (während Nietzki 220° C. angiebt) übergeführt werden. Beide Um-setzungen beweisen, dass die Nitrogruppe beim Nitriren des *m*-Acettoluids die *p*-Stellung besetzt, dem *o*-Nitro-*p*-toluidin von Beilstein und Kuhlberg, Schmelzpunkt 137—138° C. kommt dem-nach die Formel



zu.

Es sei noch schliesslich bemerkt, dass ich zu diesem Resultate schon vor längerer Zeit und ganz unabhängig von den Arbeiten von Fileti und Crosa<sup>3)</sup>, W. Staedel und Kolb<sup>4)</sup>, gelangt bin.

Lemberg.

Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

<sup>1)</sup> R. Nietzki, diese Berichte X, 833—834.

<sup>2)</sup> R. Nietzki, diese Berichte X, 1157 und diese Berichte XII, 2237.

<sup>3)</sup> Fileti und Crosa, Gazz. chim. ital. XVIII, 306.

<sup>4)</sup> W. Staedel und Adalbert Kolb, Ann. Chem. Pharm. 259, 216.