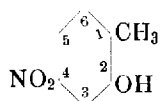


453. O. Michel und E. Grandmougin: Ueber das Meta-nitroorthokresol (Nitro . 4 . methyl . 1 . benzenol . 2 .) und Derivate desselben ¹⁾.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Chemie-Schule Mülhausen i/E.]
(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vorliegende Abhandlung bezweckt die Verhältnisse bei der Indazolbildung aus Nitrotoluidin, Schmp. 107^o, aufzuklären, eine schärfere Trennungsmethode des gleichzeitig gebildeten Nitroindazols und Nitrokresols auszuführen, sowie das ursprünglich von E. Noelting und A. Collin ²⁾ entdeckte Nitrokresol:



und dessen Derivate zu studiren.

Trennung des Nitrokresols vom Nitroindazol.

Die früher ausgeführte Trennung ³⁾ durch fractionirte Krystallisation ist etwas mühsam und langwierig und liefert nur das Nitroindazol leicht in reinem Zustande. Viel einfacher gelangt man zum Ziel, wenn man sich auf die verschieden sauren Eigenschaften der beiden in der Reaction gebildeten Körper stützt; das Nitroindazol ist weniger sauer als das Nitrokresol und wird daher beim Neutralisiren einer alkalischen Lösung des Gemisches beider Verbindungen mittels einer schwachen Säure zuerst ausgefällt.

Die ursprünglich versuchte Essigsäure führte zu keinem Ziel, während die von Hrn. Noelting vorgeschlagene Kohlensäure sich vortrefflich bewährte.

15 g des, wie früher beschrieben ⁴⁾, zu erhaltenden Gemisches von Nitroindazol und Nitrokresol wird in ca. 300 ccm Wasser und

¹⁾ Gelegentlich unserer Untersuchungen über Indazolabkömmlinge waren wir auf Grund einer noch unvollkommenen Trennungsmethode zu dem Resultat gelangt, dass beim Einfließenlassen der Nitritlösung in die kochend heisse saure Lösung des Nitrotoluidins, Schmp. 107^o, nur das entsprechende Nitrokresol gebildet wird. Wie sich später bei einer sorgfältigen Wiederholung des Versuches unter Zuhülfenahme einer besseren Trennungsmethode zeigte, bildet sich selbst unter diesen Bedingungen stets etwas Nitroindazol. Auf unsere Veranlassung hin haben sich die Herren O. Michel und E. Grandmougin daher der Mühe unterzogen, die einschlägigen Verhältnisse bei der Indazolbildung aus Nitrotoluidin nochmals zu prüfen und berichten dieselben über ihre Versuche in obiger Abhandlung. (Witt, Noelting und Grandmougin.)

²⁾ Diese Berichte 16, 269.

³⁾ Diese Berichte 23, 3635.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 3636.

9.5—10 cem 30 proc. Natronlauge heiss aufgelöst, warm filtrirt, auf Zimmertemperatur abgekühlt und Kohlensäure eingeleitet, die eine hellgelbe Fällung von fast reinem Nitroindazol verursacht, von der abfiltrirt wird. Aus dem Filtrat kann das Nitrokresol mit Hülfe einer Mineralsäure abgeschieden werden. Bei allzu langem Einleiten von Kohlensäure kann etwas Nitrokresol mit dem Nitroindazol ausgefällt werden, es empfiehlt sich daher, nur so lange einzuleiten, als eine Vermehrung des Niederschlags ersichtlich ist und keine nennenswerthe Fällung mehr in einer filtrirten Probe erzeugt wird, hierauf zu filtriren, nochmals mit Kohlensäure zu sättigen, u. s. f. bis die Kohlensäure keinen Niederschlag mehr bewirkt (die letzten Fractionen sind mittels der Schmelzpunktsprobe auf ihre Reinheit zu prüfen) und nun das Nitrokresol mit einer Mineralsäure auszufällen.

Mit geringer Uebung ist die Trennung auf diese Art rasch und sicher zu bewerkstelligen¹⁾.

Das Nitroindazol wird durch Umkrystallisiren aus Wasser, das Nitrokresol, wie später ausgeführt, gereinigt.

Gebildete Mengen von Nitrokresol und Nitroindazol bei der Zersetzung von Diazonitrotoluol.

Mit Hülfe der eben erläuterten Trennungsmethode war diese Bestimmung leichter und genauer wie früher.

Es würde zu weit führen die gemachten Versuche ausführlich mitzuthellen — wir werden uns mit den Resultaten begnügen.

Die früher angegebenen Verhältnisse²⁾ haben sich bewährt — grösserer Ueberschuss an Nitrit ist schädlich.

Bei Einfließenlassen der Nitritlösung in die siedende Lösung des Nitrotoluidinsulfats bilden sich ca. 85 pCt. angewandten Nitrotoluidins des Gemisches von Nitroindazol und Nitrokresol [das direct auskrystallisirende Product wurde als solches gewogen; das Product der Mutterlaugen wurde mit Hülfe von Bromwasser abgeschieden, das bromirte Product gewogen und auf Nitrokresol umgerechnet, was einen kleinen Fehler ausmacht, da die sauren Mutterlaugen ebenfalls Nitroindazol (M.-G. = 163) enthalten, das durch Brom in ein Monosubstitutionsproduct³⁾ (M.-G. = 242) umgewandelt wird, während das Nitrokresol (M.-G. = 153) ein Bibromderivat (M.-G. = 310) liefert] und 15 pCt. unlösliche, harzige Verbindungen.

Das direct auskrystallisirende Product enthält immerhin noch 30 pCt. Nitroindazol neben 70 pCt. Nitrokresol.

¹⁾ Das Nitroindazol besitzt eine immerhin nicht unbedeutende Löslichkeit in verdünnten Säuren, auch hierauf liesse sich eine allerdings nicht sehr praktische Trennungsmethode gründen.

²⁾ Diese Berichte 23, 3636.

³⁾ loc. cit.

Wird das Nitrotoluidin regelrecht diazotirt und die Diazolösung langsam erwärmt, so bildet sich noch viel mehr Nitroindazol — es dürften sich unter diesen Bedingungen annähernd gleiche Theile Nitroindazol und Nitrokresol bilden.



Es erhellt aus dem vorhergehenden, dass dieselbe gar nicht so leicht war, wie ursprünglich gedacht. Am besten geht man von dem beim Einfließenlassen der Nitritlösung in die siedende Lösung des Nitrotoluidinsulfats erhaltenen Gemische aus, das zweimal der Kohlensäuretrennung unterworfen wird.

Die zweite Fällung mit Kohlensäure erzeugt keinen Niederschlag mehr. Das mit Salzsäure abgeschiedene und hierauf getrocknete Nitrokresol wird acetylirt (siehe weiter unten), das Acetylproduct mit Dampf destillirt, wobei das leicht flüchtige Acetylnitrokresol übergeht, das beinahe nicht flüchtige Acetylnitroindazol zurückbleibt; das überdestillirte Product wird mit verdünnter Lauge verseift, und das mit Säure abgeschiedene Nitrokresol aus Wasser (einmal auch aus verdünnter Schwefelsäure um auch die letzten Spuren von Nitroindazol zu entfernen) bis zum constanten Schmelzpunkt umkrystallisirt.

Man erhält es so in schwachgelblichen, scharf bei 118° schmelzenden Nadeln ¹⁾ (Noelting und Collin ²⁾ fanden $106-108^{\circ}$).

Analyse: Ber. für $C_7H_7NO_3$.

Procente: N 9.15.
Gef. » » 9.03.

Acetylnitrokresol.

Nach der üblichen Methode erhältlich: durch einstündiges Erhitzen des ganz trocknen Nitrokresols mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Leicht löslich in den meisten Solvienten, ebenfalls in kochendem Wasser. Mit Wasserdampf leicht flüchtige glänzende weisse Nadeln, Schmp. 74° .

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_4$.

Procente: N 7.18.
Gef. » » 7.20.

¹⁾ Die wässrige Auflösung in Glasgefäßen ist nahezu farblos, in Porcellangefäßen roth-orange, was offenbar auf der Bildung eines Alkalisalzes beruht, da die betreffende Färbung durch Zusatz von Säure verschwindet.

²⁾ Diese Berichte 17, 269.

Benzoylnitrokresol.

Durch Schütteln der wässrigen Lösung des Nitrokresolnatriums mit Benzoylchlorid. In kaltem Alkohol wenig löslich, in siedendem leicht. Aus demselben in weissen, seidenglänzenden feinen Nadeln erhältlich, Schmp. 126° .

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NO_4$.

Procente: N 5.45.

Gef. » » 5.73.

Dibromnitrokresol

wurde schon von Noelting und Collin beschrieben¹⁾, die es durch Zugabe von überschüssigem Bromwasser zu den Mutterlaugen des Nitrokresols isolirten. Das erhaltene Product war offenbar nicht ganz rein und enthielt sehr wahrscheinlich Bromnitroindazol. Zur Darstellung des reinen Productes löst man am besten nitroindazol-freies Nitrokresol in sehr wenig Eisessig auf, fügt etwas über 2 Mol. Brom hinzu und giesst nach halbstündigem Stehen in viel Wasser. Das ursprünglich ölige Product erstarrt bald. Ebenso verhält es sich, wenn man Bromwasser zu einer Nitrokresollösung zufügt, das Bromproduct scheidet sich zunächst geschmolzen aus, erstarrt aber nach einiger Zeit.

Aus Ligroïn, in dem es ziemlich schwer löslich ist, in gelblichen Nadeln erhältlich; Schmelzpunkt 115° (Noelting und Collin: $91 - 92^{\circ}$).

Acetyldibromnitrokresol.

In bekannter Weise leicht erhältlich. Ursprünglich flüssig, dann fest. In den meisten Solventen leicht löslich. Aus Alkohol in körnigen, kurzen, weissen Prismen, Schmelzpunkt 127° .

Analyse: Ber. für $C_9H_7Br_2NO_4$.

Procente: N 3.97.

Gef. » » 4.05.

Nitrotoluol-azo-nitrokresol.

Wir haben ebenfalls diazotirtes Nitrotoluidin, Schmelzpunkt 107° , auf unser Nitrokresol einwirken lassen. Wir konnten nur zwei Monazoverbindungen: die Ortho- und die Paraverbindung isoliren. — Die Disazoverbindung scheint sich selbst bei Einwirkung von zwei Molekülen Diazonitrotoluidin unter den von uns eingehaltenen Bedingungen nicht zu bilden.

Die Diazotirung des Nitrotoluidins geschieht in der schon beschriebenen Weise²⁾, die Copulirung mit dem Nitrokresol in kalter alkalischer Lösung; die tiefrothe alkalische Lösung, die einen geringen

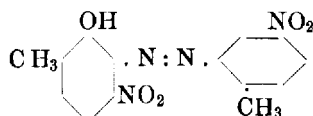
1) Diese Berichte 17, 270.

2) Diese Berichte 24, 269. Diese Berichte 23, 3636.

rothen Niederschlag enthält, wird nach 24stündigem Stehen angesäuert, der gelbe Niederschlag filtrirt und mehrmals mit kochendem Wasser ausgezogen (um event. Nitrokresol und Nitroindazol zu entfernen) und hierauf auf dem Wasserbade scharf getrocknet.

Das Mengenverhältniss der Ortho- und der Paraazoverbindung scheint nicht immer dasselbe zu sein und von den Darstellungsbedingungen abzuhängen, bei überschüssiger Diazoverbindung scheint mehr der Orthoverbindung zu entstehen; die Trennung erfolgt am besten durch Krystallisation aus Anilin unter Zusatz von Alkohol resp. mit Hilfe dieses letzteren und erhellt am besten aus den Eigenschaften der nachfolgend beschriebenen Verbindungen.

Orthoazonitrotoluolnitrokresol,



Ist in wässriger Natronlauge selbst beim Kochen unlöslich — daher ohne Zweifel die Orthoazoverbindung —, in Alkohol beinahe unlöslich, krystallisirt sehr gut aus Anilin mit oder ohne Alkoholzusatz in braunen verfilzten Nadeln, die sich gegen 250—260° unter Schwärzung und Gasentwicklung zersetzen. In concentrirter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe löslich, beim Verdünnen mit wenig Wasser röthlich, durch einen Ueberschuss abgeschieden.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_5$.

Procente: N 17.72.

Gef. » » 17.44, 18.23.

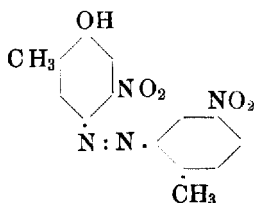
Die Acetylverbindung wird durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten. Schwer in Benzol, Toluol und Alkohol löslich, leicht in siedendem Eisessig, und daraus in spitzen, tiefbraunen Nadeln erhältlich, Schmp. 205°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_6$.

Procente: N 15.64.

Gef. » » 15.58.

Das Paraazonitrotoluolnitrokresol,



löst sich hingegen mit Leichtigkeit in warmer verdünnter Natronlauge auf, die Lösung gerinnt beim Erkalten, ebenso ist es in Natriumäthylat löslich.

Ist in den meisten Solvienten viel leichter löslich wie die Ortho-Verbindung, so in siedendem Alkohol, aus dem man es in gelben Nadeln erhält (gelbe Lösung), in Anilin äusserst leicht (rothe Lösung) und krystallisirt hieraus in rothen, glänzenden Nadeln, ebenfalls in siedendem Eisessig löslich, in Benzol wenig. Das aus Alkohol krystallisirte Product erweicht gegen 250—255^o und zersetzt sich unter Gasentwicklung gegen 260—270^o.

In concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_4O_5$.

Procente: N 17.72.

Gef. » » 18.29.

Die Acetylverbindung bildet aus Eisessig krystallisirt glänzende, flache, gelb-orange Nadeln, Schmelzpunkt 211^o. Leicht löslich in siedendem Eisessig, Benzol, Toluol, wenig in Alkohol, Aether, Tetrachlorkohlenstoff. Die Lösungen sind gelb-orange.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_6$.

Procente: N 15.64.

Gef. » » 15.75.

454. C. Graebe: Ueber die Farbe des Acenaphtylens.

(Eingegangen am 9. October.)

Zu den Kohlenwasserstoffen, welche, meiner Ansicht nach, als deutlich gefärbt anzusehen sind, gehört das Acenaphtylen. Die Entdecker desselben, Behr und van Dorp, geben an, dass es in Blättchen von goldgelber Farbe krystallisire, fügen aber hinzu: »es ist nicht wahrscheinlich, dass letztere dem Körper eigenthümlich ist; bis jetzt war aber bei mehrmaligem Umkrystallisiren eine Abnahme der Färbung nicht zu bemerken«. Blumenthal, der denselben Kohlenwasserstoff später untersuchte, giebt an: »Acenaphten krystallisirt in gelblich gefärbten Tafeln; den Kohlenwasserstoff ganz weiss zu erhalten gelang bis jetzt niemals«.

Bei einer Reihe von Oxydationsversuchen des Acenaphtens wurde sowohl von mir wie von Hrn. D. Gfeller wiederholt Acenaphtylen als Nebenproduct erhalten und immer besass es dieselbe goldgelbe Farbe. Schmilzt man es mit Acenaphten zusammen und destillirt dann das Gemenge mit Wasserdampf, so geht anfangs als Hauptproduct gelbes Acenaphtylen und dann farbloses Acenaphten über. Es spricht dies dafür, dass die Färbung für das erstere charakteristisch ist. Um eine weitere Stütze für diese Ansicht aufzufinden, habe ich das Acenaphtylen aus seiner Bromverbindung in gleicher Weise