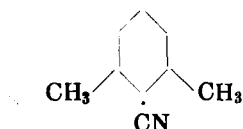


198. J. C. Cain: Zur Kenntniss der Verseifbarkeit aromatischer Nitrile.

(Eingeg. am 19. April.)

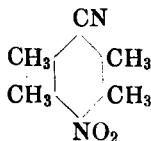
Die im Folgenden kurz beschriebenen Versuche wurden durch den Wunsch veranlasst, eine Darstellungsweise der bisher nur schwer darstellbaren höher methylierten Benzoësäuren aufzufinden, da die übliche Bereitungsweise (durch Oxydation der acetylierten Kohlenwasserstoffe) beim Tetramethylbenzol weit weniger gut gelingt, als bei den niederen Homologen ¹⁾.

Schon vor längerer Zeit hat A. W. v. Hofmann ein Tetramethylbenzonitril beschrieben, das sich indess nicht verseifen liess (diese Berichte 17, 1914). Die Beobachtung steht im Einklang mit den neueren Versuchen von Küster und Stallberg (Ann. d. Chem. 278, 207), nach welchen Nitrile von der Stellung:



nicht verseifbar sind.

Da nun aber Küster und Stallberg ferner gezeigt haben, dass die Unverseifbarkeit der Cyangruppe derart constituierter Nitrile durch den Eintritt einer Nitrogruppe aufgehoben wird, so habe ich es mir zunächst zur Aufgabe gemacht, ein nitriertes Nitril



herzustellen; ich hoffte, dass sich dasselbe zu einer Nitrosäure verseifen lassen würde, in welcher dann nach bekannten Methoden die Nitrogruppe hätte eliminirt werden können.

Bezüglich der Darstellung von Dinitrodurol, $C_6(CH_3)_4(NO_2)_2$ [$NO_2:NO_2 = 1:4$] — vergl. Jannasch und Fittig, Zeitschr. für Chem. 1870, 161; Nef, Ann. d. Chem. 237, 3 — beobachtete ich, dass man das Auftreten der von Nef erwähnten öligen Verunreinigung vermeiden kann, wenn man die Nitrirung des Durols bei 15° C. unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von rauchender Schwefelsäure ausführt.

¹⁾ Vergl. die Widersprüche diese Berichte 22, 1223 und 20, 3103.

Reduction des Dinitrodurols.

Nef (l. c.) giebt an, dass Dinitrodurol von Reductionsmitteln auffallend schwer angegriffen wird; durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig gewann er Diamidodurol, das aber nicht analysirt wurde.

Durch Anwendung von alkoholischem Schwefelammonium unter Druck gelang mir die Gewinnung des Nitroamidodurols.

3 g Dinitrodurol werden mit 30 g einer gesättigten alkoholischen Lösung von Ammoniak in ein Bombenrohr gebracht; dann wurde Schwefelwasserstoff bis zur Ausscheidung weisser Krystalle von Schwefelammonium eingeleitet und das Rohr zugeschmolzen. Man erhitzt nun 2 St. auf 130° ; die genaue Einhaltung dieser Temperatur ist sehr wichtig, da bei niederer Temperatur keine Einwirkung, bei 135° aber schon Reduction zu Diamidodurol, bei 140° weitere Zersetzung unter Schwärzung erfolgt. Aus dem Rohrinhalt wurde durch Auskochen mit sehr verdünnter Salzsäure, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Schwefel und Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak das Amidonitrodurol isolirt.

Amidonitrodurol, $C_6(CH_3)_4(NO_2)(NH_2)$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln, schmilzt bei $158-159^{\circ}$ und ist in Alkohol, Aether und verdünnter Salzsäure löslich.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$.

Procente: N 14.43.

Gef. » » 14.90.

Das von Nef nicht analysirte Diamidodurol, $C_6(CH_3)_4(NH_2)_2$, wurde durch Reduction des eben beschriebenen Amidonitrodurols, sowie als Nebenproduct bei seiner Gewinnung, erhalten. Es krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln, die bei 149° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{16}N_2$.

Procente: N 17.07.

Gef. » » 17.63.

Nitro-durolcarbonsäurenitril, $C_6(CH_3)_4 \cdot (NO_2) \cdot (CN)$.

Die Ueberführung des Nitramidodurols in das entsprechende Nitril erfolgte nach der von Sandmeyer für die Darstellung der *p*-Nitrobenzonitrils gegebenen Vorschrift (diese Berichte 18, 1492).

2 g Nitroamidodurol wurden mit 3 g conc. Salzsäure und 40 g Wasser zerrieben, dann mit einer Lösung von 1 g Natriumnitrit in 6 ccm Wasser diazotirt und zu einer auf 90° erwärmten Kaliumkupfercyanürlösung (aus 3.6 g Kupfervitriol, 4 g Cyankalium und 200 ccm Wasser) zugegeben. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Niederschlag abfiltrirt und das Nitril daraus durch Krystallisation isolirt.

Das Nitril krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 160° schmelzen, sich leicht röthlich färben und in Alkohol und Aether sich lösen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}N_2O_2$.

Procente: N 13.73.

Gef. » » 13.74, 13.34.

Zahlreiche Verseifungsversuche blieben ohne Resultat. Erhitzt man das Nitril mehrere Stunden mit conc. Salzsäure oder einem grossen Ueberschuss von Eisessig und conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf $130-135^\circ$, so bleibt es unverändert; bei etwas höherer Temperatur schon wird der Rohrinhalt unter Verkohlung ganz schwarz. Nur bei einigen mit Natron angestellten Versuchen wurde eine sehr kleine Quantität einer Substanz erhalten, die in Ammoniak löslich war und aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden wurde. Sie schmolz bei 105° und stellt vielleicht eine Nitrosäure dar; doch erlaubte die äusserst geringe Menge eine nähere Untersuchung nicht.

Mit der Fortsetzung dieser Versuche bin ich noch beschäftigt.

Berichtigungen:

Jahrgang 28, Heft 3, S. 265, Z. 3 v. u. Anm. lies: »diese Berichte 27, 2094«
statt »diese Berichte 27, 2049«.

» 28, » 3, » 266, Z. 5 v. o. lies: » $C_5H_{10}\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle N \cdot C_7H_7$ « statt
» $C_5H_{10}\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle NH \cdot C_7H_7$ «.

» 28, » 3, » 266, Z. 8 v. o. lies: » $C_5H_{10}\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle N \cdot C_{10}H_7$ « statt
» $C_5H_{10}\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle NH \cdot C_{10}H_7$ «.

» 28, » 6, » 568, Z. 5 v. u. lies: »Sauerstofferreger« statt
»Sauerstoff«.

» 28, » 6, » 571, Z. 10 v. u. lies: »organisch« statt »anorganisch«.

» 28, » 6, » 572, Z. 11, v. o. lies: Di- und »Tetramethylpara-
phenylendiamin«.