

54. Albert Baur-Thurgau: Ueber Derivate des Butyltoluols.

[Eingegangen am 5. Februar.]

Das von Albert Baur (diese Berichte 24, 2835) beschriebene Mononitrobutyltoluol giebt bei der Reduction das schon von Effront (diese Berichte 17, 2322) dargestellte Butylorthotoluidin, und ist somit dessen Constitution klargestellt. Es war nun interessant das symmetrische Nitrobutyltoluol kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde Acetylbutylorthotoluidin (Schmp. 164°) in passender Weise nitriert, und die Amidogruppe eliminirt.

100 g Acetylbase in 300 g Eisessig wurden kalt mit 100 g einer 100-procentigen Salpetersäure versetzt und sofort in Wasser gegossen. Das Nitroproduct wurde aus Alkohol umkrystallisirt, und eine erste Krystallisation von weissen Nadeln vom Schmp. 199° erhalten, welche ein Dinitroderivat ist. Durch Versetzen mit Wasser erhält man eine zweite Krystallisation, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 147° schmolz und nun das gesuchte Product ist.

Analyse der Substanz F. 147°: Ber. für Mononitroproducte
Procente: N 11.24.

Gef. » » 11.38.

Analyse der Substanz F. 199°: Ber. für Dinitroproducte
Procente: N 14.28.

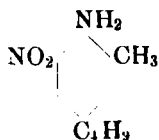
Gef. » » 14.30.

Die Acetylproducte werden verseift, indem man dieselben mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann in viel Wasser giesst. Die Nitrobasen scheiden sich ab. Die Mononitrobase krystallisirt aus Alkohol in braunrothen Tafeln vom Schmp. 81°, die Dinitrobase schmilzt bei 131°. Die Analyse ergab für die Mononitrobase:

Analyse: Ber. Procente: N 13.45.

Gef. » » 13.43.

Durch Reduction giebt dieselbe eine feste weisse Diamidobase, welche mit Phenanthrenchinon in Alkohol erhitzt fast sofort das betreffende Phenazinderivat in gelben Krystallen vom Schmp. 153°, liefert, das in concentrirter Schwefelsäure die bekannte charakteristische rothe Färbung giebt. Die Constitution des Nitrobutyltoluidins ist demnach:

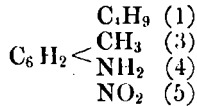


Die Nitrobase lässt sich in Wasser suspendirt bei Gegenwart von Schwefelsäure diazotiren, und die filtrirte Diazolösung mit Alkohol

gekocht liefert das Mononitrobutyltoluol, ein in der Kälte bald erstarrendes, aromatisch riechendes Oel, welches unter 15 mm bei 120° siedet. Der Schmelzpunkt liegt bei 32°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.25.
Gef. » 7.66.

Nachdem für die Nitrobase die Constitution:



festgestellt wurde, ist dieses Nitrobutyltoluol unzweifelhaft als symmetrisch 1.3.5 constituirte zu betrachten. Bei energischer Nitrirung liefert dasselbe keinen nach Moschus riechenden Körper, sondern ein Gemisch verschiedener Nitrocarbonsäuren. Versucht man die Mononitrobase in der Weise zu entamidiren, dass man dieselbe in Alkohol mit Amylnitrit und Schwefelsäure oder gasförmiger salpetriger Säure diazotirt und aufkocht, so erhält man nur geringe Mengen von Mononitrobutyltoluol, jedoch noch einige andere interessante Producte, deren Beschreibung hier noch Platz finden möge.

Das mit Wasser aus der aufgekochten Diazolösung ausgeschiedene Oel wird mit Wasserdampf destillirt. Es bleibt ein fester Körper zurück, der aus Alkohol krystallisirt, bei 168° schmilzt und der Analyse nach ein Trinitrobutyltoluidin ist.

Analyse: Ber. Procente: N 18.79.
Gef. » 18.81.

Das überdestillirte Oel ist ein Gemisch von Mono- und Dinitrobutyltoluol zu gleichen Theilen etwa; die Analyse einer Fraction von 130—140° bei 15 mm ergab

Analyse: Ber. für Dinitrobutyltoluol.
Procente: N 11.76.
Gef. » 9.40.

Die genannte Trinitrobase lässt sich nicht mehr diazotiren, bildet jedoch mit Alkalien rothgelbe Salze. In alkoholischer Lösung mit Kali und Bromäthyl gekocht, liefert sie ein Monoäthylderivat vom Schmp. 113°.

Analyse: Ber. Procente N 17.26.
Gef. » 17.37.

Bei energischem Nitriren liefert die Trinitrobase ein aus Alkohol in schwach gelben Nadeln krystallisirendes Product vom Schmp. 224°, stark sauren Charakters, dessen Alkalisalze in kaltem Wasser schwer

löslich und intensiv gelb sind. Die Analyse des seiner explosiven Eigenschaften wegen nur mit grosser Vorsicht zu verbrennenden Körpers ergab:

Analyse: Ber. für $C_6(NO_2)_5NHNO$.

Procente: N 28.24.

Gef. » » 27.61.

Mülhausen i. E., Januar 1897.

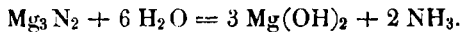
55. Emerich Szarvasy: Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf Magnesiumnitrid¹⁾.

[Mittheilung aus dem allgem. chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Budapest.]

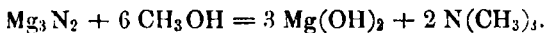
(Eingegangen am 8. Februar.)

Das Magnesiumnitrid wurde zuerst von Geuther und Briegleb²⁾ dargestellt; diese Forscher untersuchten die Einwirkung von Aethylalkohol und Aethyljodid und fanden, dass selbst bei hoher Temperatur keine Reaction stattfindet. Neuerdings wiederholte Emmerling³⁾ diese Versuche und stellte fest, dass beide Körper im geschlossenen Rohr bis gegen 200° ohne Einwirkung sind. Dasselbe gilt von Säurechloriden; die Anhydride organischer Säuren jedoch wirken in der Weise, dass das entsprechende Nitril entsteht; es gelang ihm so, Acetonitril und Benzonitril darzustellen.

Da der Methylalkohol, sowohl seiner Structur, wie auch seinem chemischen Verhalten nach, dem Wasser sehr nahe steht, welches sich dem Magnesiumnitrid gegenüber ungemein reactionsfähig erweist, so hielt ich es für wahrscheinlich, dass die Analogie beider Körper auch in ihrer Reaction dem Nitrid gegenüber erhalten bliebe. Thatsächlich wirken beide Körper sehr energisch auf einander ein; unter starker Erhitzung entwickelt sich ein Gas, dessen Geruch an Ammoniak und Alkylamin erinnert; nach Beendigung der Reaction bleibt eine leichte, grau-weiße, poröse Masse zurück. Die Reaction zwischen Wasser und Magnesiumnitrid findet nach folgender Gleichung statt:



Per analogiam erwartete ich, dass auch der Methylalkohol auf ähnliche Weise einwirken werde:



¹⁾ Vorgelegt der kgl. ungar. Akademie der Wissenschaften in der Sitzung vom 18. Januar 1897.

²⁾ Jahresberichte 1867, 189.

³⁾ Diese Berichte 29, 1635.