

verbindung; die Farbe der Lösungen ist noch bläulichgrün, die Lösung in Schwefelsäure blaugrün.

0.1362 g Subst.: 0.3811 g CO<sub>2</sub>, 0.0609 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 76.30, H 4.87.

Gef. » 76.31, » 5.01.

### 599. Richard Willstätter und Heinrich Kubli: Beiträge zur Kenntnis des Durols.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 18. Oktober 1909.)

Für einen Vergleich der aromatischen Basen bei ihrer Oxydation zu Chinonen haben wir das Amino-durol gesucht.

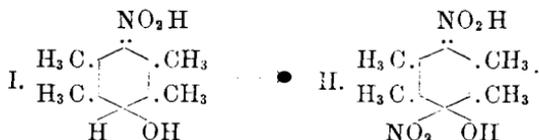
Die Nitrierung des Durols ist oft bearbeitet worden<sup>1)</sup>; sie erfolgt sehr leicht, aber sie führte stets zum Dinitroderivat; man hat dabei keine Anzeichen beobachtet<sup>2)</sup>, daß zuerst die Mononitroverbindung gebildet wird. Wir haben die Nitrierung des Kohlenwasserstoffs unter vielen verschiedenen Bedingungen untersucht, ohne daß jemals die erste Stufe der Nitrierung festgehalten werden konnte. Auch eine neue Nitrierungsweise, die uns in anderen Fällen sehr glatte Resultate gegeben hat, die Nitrierung in Chloroform mit 100-prozentiger Salpetersäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder von anderen wasserentziehenden Mitteln, versagt beim Durol; neben unverändertem erhält man dinitrierten Kohlenwasserstoff.

Dies ist eine wichtige Erscheinung, deren Erklärung durch genauere Untersuchungen über den Verlauf der Nitrierung im allgemeinen gegeben werden muß. Vielleicht besteht die erste Phase der Reaktion bei der Braunfärbung der Salpetersäure in der Bildung eines Additionsproduktes (ungefähr von der Formel I); in einem solchen Zwischen-

<sup>1)</sup> R. Fittig und P. Jannasch, Ztschr. f. Chem. **1870**, 162. J. U. Nef, Ann. d. Chem. **237**, 1 [1886]. J. C. Cain, diese Berichte **28**, 967 [1895]. L. Rügheimer und M. Hankel, diese Berichte **29**, 2171 [1896].

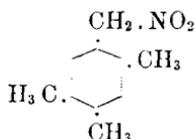
<sup>2)</sup> Nef hat (Ann. d. Chem. **237**, 7 [1886]) bei der Oxydation von Durol mit verdünnter Salpetersäure ein Öl erhalten, das annähernd die Zusammensetzung von Nitrodurol besaß. Wie Nef selbst angab, war diese Verbindung keinesfalls im Kern nitriert. Nef vermutete in ihr das Nitrit des Trimethylbenzylalkohols. Wahrscheinlicher lag das im Folgenden beschriebene 1<sup>1</sup>-Nitrodurol in rohem Zustand vor.

produkt können die räumlichen Verhältnisse die Abspaltung von Wasser zwischen den Gruppen am ersten und vierten Kohlenstoffatom erschweren, so daß die Abspaltung allein am vierten erfolgt, unter Eintritt von Salpetersäure in die Lücke (Formel II).



Nur nach der Methode V. Meyers für die Darstellung aliphatischer Nitrokörper, also aus Joddurol mit Silbernitrit, haben wir die Bildung des im Kern nitrierten Durols erzielt, aber mit so geringer Ausbeute, daß die Methode für präparative Zwecke unbrauchbar ist.

Eine elegante neue Methode der Nitrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe ist von F. Francis<sup>1)</sup> beschrieben worden, nämlich die Anwendung von Benzoylnitrat; damit lassen sich die Mononitroderivate des *m*-Xylols und Mesitylens glatt gewinnen. Es ist überraschend, in welcher Weise auch dieses Verfahren beim Durol versagt. Das Benzoylnitrat substituiert hier glatt eine Methylgruppe. Die Nitroverbindung ist durch ihre Salzbildung und Umwandlung in das Isonitroderivat und durch die Reduktion zu einer starken Base als 1'-Nitro-durol:



bestimmt worden.

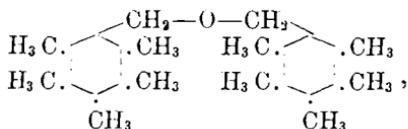
Die nach Francis dargestellten Nitroderivate des *m*-Xylols und Mesitylens finden wir hingegen vollkommen frei von aliphatisch nitrierten Isomeren.

Das Pentamethyl-benzol, welches auch nach den üblichen Methoden keine Nitroverbindung liefert, stellt sich in seinem Verhalten gegen Benzoylnitrat zwischen die von Francis untersuchten Kohlenwasserstoffe und Durol. Wir erhalten hier in glatter Reaktion ein Gemisch von etwa gleichen Teilen des im Kern und des in der Methylgruppe nitrierten Kohlenwasserstoffs  $\text{C}_6(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)_5$  und  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2)$ .

Hexamethyl-benzol reagiert weniger glatt mit der molekularen Menge des Nitrats, indem es ein stickstoffreies Produkt,

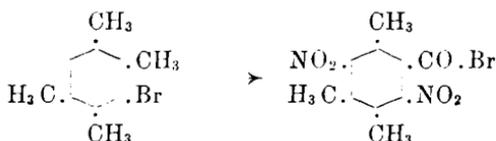
<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **89**, 1 [1906]; diese Berichte **39**, 3798 [1906].

nämlich den Äther des Pentamethyl-benzylalkohols von der Formel:

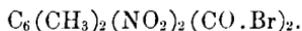


gibt; bei Anwendung von 2 Mol. Benzolnitrat entsteht aber als Hauptprodukt eine aliphatisch-dinitrierte Verbindung der Zusammensetzung:  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_2.\text{NO}_2)_2$ .

Zur Gewinnung des Aminodurols haben wir schließlich den Umweg über Brom-durol eingeschlagen. Auch dieses wird nach der Methode von Francis hauptsächlich in der Seitenkette nitriert; aber es verhält sich dem Pentamethylbenzol ähnlicher als dem Durolo, indem es daneben wenigstens untergeordnet 3.6-Bromdurol liefert. Die gewöhnlichen Nitrierungsweisen führen hingegen zu einer sehr eigentümlichen Umwandlung des Bromdurols; es hat bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder von Salpeterschwefelsäure zwei Nitrogruppen in den Kern aufgenommen, und das verdrängte Brom findet sich in der Seitenkette, indem eine Methylgruppe in  $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{Br} \end{array}$  verwandelt ist:



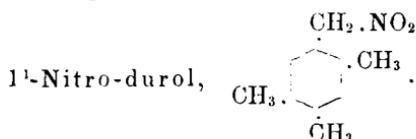
Aus Nitro-brom-durol entsteht dasselbe Dinitro-durolylsäurebromid; Dibrom-durol reagiert analog und gibt ein Dicarbonsäurebromid der Formel



Die Nitrierung des Brom-durols läßt sich in glatter Weise mit wasserfreier Salpetersäure in Chloroformlösung bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure ausführen, und das gebildete Bromnitro-durol wird von Zinkstaub mit Eisessig und Jodwasserstoff zum Amino-durol reduziert.

Aminodurolo wird in saurer Lösung sehr leicht zum Durolochinon oxydiert, ohne Bildung von Zwischenprodukten nach Art von Emeraldin und von Anilinschwarz. Der Unterschied im Verlaufe der Oxydation bei Anilin und Aminodurolo ist mit großer Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß bei dem letzteren die Kondensation zu einem Diphenylaminderivat und zu langen, indaminartigen Ketten räumlich erschwert ist.

## Experimenteller Teil.



Das Durol war gereinigt durch Umkrystallisieren aus Holzgeist. Es bildete Krystallblätter vom Schmp. 79.5°. Zur Nitrierung diente frisch dargestelltes Benzoylnitrat, das nach seinem Stickstoffgehalt von 7.1 % ungefähr 84 % Nitrat enthielt.

Wir lösen 5 g Durol in 9 g Tetrachlorkohlenstoff und fügen die molekulare Menge rohen Benzoylnitrates (ca. 8 g) hinzu; die Mischung färbt sich hellbraun. Im Laufe von 5—10 Minuten tritt Erwärmung ein, und die Reaktion erfolgt mit rasch anwachsender Energie; durch Abkühlen in einer Kältemischung muß man im rechten Augenblick verhüten, daß sie zu stürmisch wird. Die Abscheidung von Benzoesäure läßt die Masse zu einem Brei erstarren.

Das Reaktionsprodukt wird mit Äther verdünnt und zur Beseitigung der Benzoesäure mehrmals mit Sodalösung und schließlich mit etwas verdünnter Natronlauge ausgezogen. Schwieriger ist das beigemischte Benzoesäureanhydrid abzutrennen. Nach dem Abdampfen des Äthers und Vertreiben der letzten Anteile von Lösungsmittel im Vakuum destilliert man die Nitroverbindung mit Wasserdampf, was etwa zwei Stunden dauert; die Ausbeute von 6 g enthält dann noch etwas Benzoesäureanhydrid, mehr davon ist zusammen mit Harz bei der Destillation zurückgelassen worden. Durch Umkrystallisieren aus wenig Holzgeist erhielten wir das reine Durolderivat (3.6 g in zwei Krystallisationen); in der Mutterlauge hinterblieb ein beträchtlicher Anteil, der durch beigemischtes Anhydrid in der Krystallisation gestört war, und den wir deshalb direkt auf die Amidverbindung verarbeitet haben.

Als Nebenprodukt trat öfters in sehr kleinen Mengen eine stickstofffreie Verbindung auf, die in Holzgeist schwer, in Petroläther unlöslich war und in Prismen vom Schmp. 169—170° krystallisierte.

Die Nitroverbindung ist in den meisten Lösungsmitteln, nämlich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schon in der Kälte sehr leicht löslich. Zum Umkrystallisieren eignen sich Holzgeist, Eisessig und Petroläther, worin die Substanz in der Kälte leicht, heiß sehr leicht löslich ist (1 g in 5 ccm Methylalkohol). Daraus krystallisiert sie in farblosen, langen Prismen mit starker Längsstreifung. Schmelzpunkt 52.5°.

0.1834 g Sbst.: 0.4521 g CO<sub>2</sub>, 0.1211 g H<sub>2</sub>O. — 0.1581 g Sbst.: 11.5 ccm N (16.5°, 730 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. C 67.00, H 7.31, N 7.82.

Gef. » 67.23, » 7.39, » 8.08.

Dem Nitrokörper ist ein nicht unangenehmer, süßlicher Geruch eigen; mit Wasserdampf ist er ziemlich schwer flüchtig. Er destilliert unzersetzt unter 10 mm Druck bei 143—144° als ein schwach gelblich gefärbtes Öl; bei wenig höherer Temperatur erfolgt Zersetzung.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz tiefbraun und wird ätherunlöslich.

Das 1<sup>1</sup>-Nitrodurol verwandelt sich beim Kochen mit 2-n. Alkalilauge allmählich in farblose, flache Prismen von Kalium- oder Natriumsalz der Isonitroverbindung; in Wasser sind die Salze leicht löslich, schwer in Lauge.

#### Isonitroverbindung.

In konzentrierter Kalilauge löst sich die Nitroverbindung beim Erhitzen leicht; durch Verdünnen, Abkühlen und Ansäuern mit Schwefelsäure unter Kühlung wird das Isomere gefällt. Seinen Schmelzpunkt beobachtet man schwankend zwischen 102° und 110°, da während des Erhitzens und auch schon bei kurzem Trocknen im Exsiccator die Umwandlung in den neutralen Nitrokörper beginnt. Wiederholt man die Bestimmung, so liegt der Schmelzpunkt unscharf bei 52°. Im Exsiccator erfolgt die Isomerisation mitunter rasch unter Entbindung nitroser Gase, manchmal aber sehr langsam; glatt wird sie durch Umkrystallisieren bewirkt.

Das Isonitrodurol ist schwerer löslich als das 1<sup>1</sup>-Nitrodurol, nämlich in Äther, Holzgeist, sowie Benzol in der Kälte schwer, in Petroläther selbst beim Kochen schwer.

Für die Analyse wurde frisch ausgefällte Substanz scharf abgepreßt und nur ganz kurz im Vakuum getrocknet.

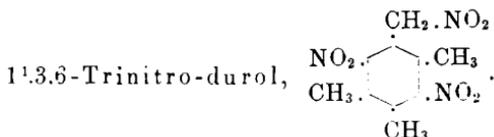
0.2076 g Sbst.: 15.2 ccm N (15.5°, 714 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. N 7.82. Gef. N 7.99.

In Ammoniak-Atmosphäre absorbiert die Isonitroverbindung ein Molekül Ammoniak, das beim Stehen an der Luft rasch wieder abgegeben wird.

0.2724 g Sbst. nahmen 0.0256 g Ammoniak auf.

$C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. 1NH<sub>3</sub> 9.5. Gef. 1NH<sub>3</sub> 9.4.



Das 1<sup>1</sup>-Nitrodurol wird von wenig mehr als der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure quantitativ im Kern nitriert. Der Tri-

nitrokörper krystallisiert aus Methyl- und Äthylalkohol, worin er in der Kälte ziemlich schwer, beim Kochen ziemlich leicht löslich ist, in farblosen, sechsseitigen Prismen vom Schmp. 139°. Er ist in Äther, Aceton und Benzol schon kalt leicht, in Petroläther schwer löslich.

0.1728 g Sbst.: 0.2835 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O. — 0.1676 g Sbst.: 23.84 ccm N (16.5°, 726 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 44.59, H 4.12, N 15.62.

Gef. » 44.74, » 4.30, » 15.77.

Die Trinitroverbindung löst sich in warmen Alkalien mit gelber Farbe; beim Erkalten krystallisiert gelbes, in Wasser leicht lösliches Alkalisalz in Prismen aus.

Das Trinitrodurol ließ sich nicht aus Dinitrodurol mit Benzoylnitrat erhalten; in der Kälte erfolgt keine Reaktion.

1<sup>1</sup>-Amino-durol, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>.

Die Reduktion des 1<sup>1</sup>-Nitrodurols mit Zinn und Salzsäure lieferte das Amin, dessen ätherische Lösung mit Bariumoxyd getrocknet wurde. Es reagiert stark alkalisch und zieht an der Luft Kohlensäure an. Aus verdünntem Holzgeist umkrystallisiert, bildet es dünne, mitunter rhombenförmige Blättchen vom Schmp. 52°. In den gewöhnlichen Solvenzien ist die Base schon in der Kälte leicht löslich, in Wasser kalt sehr schwer, etwas leichter in der Hitze.

0.1726 g Sbst.: 0.5077 g CO<sub>2</sub>, 0.1563 g H<sub>2</sub>O. — 0.1798 g Sbst.: 15.65 ccm N (16°, 723 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 80.46, H 10.14, N 9.40.

Gef. » 80.22, » 10.13, » 9.60.

Chlorplatinat. Chloraurat und Pikrat sind schwer löslich.

Das Carbat, aus Äther durch Kohlensäure gefällt, ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, etwas leichter in heißem Benzol; daraus krystallisiert es beim Versetzen mit Petroläther in dünnen Prismen. Rasch erhitzt, schmilzt es bei 128—129°.

0.1616 g Sbst.: 0.4374 g CO<sub>2</sub>, 0.1283 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.62, H 8.84.

Gef. » 73.82, » 8.88.

Chlorhydrat. In heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in salzsäurehaltigem sehr schwer lösliches Salz von neutraler Reaktion; es bildet tafelige Krystalle, die bei 275—276° schmelzen.

0.2075 g Sbst.: 0.1605 g AgCl.

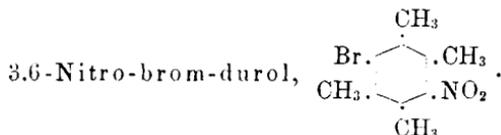
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>NCl. Ber. Cl 19.10. Gef. Cl 19.12.

Acetylderivat. Nadeln vom Schmp. 143.5° (korr.). In Wasser sehr schwer, in den Alkoholen heiß sehr leicht, in der Kälte ziemlich leicht, etwas schwerer in Benzol löslich.

0.1671 g Sbst.: 11.5 ccm N (17°, 716 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. N 7.33. Gef. N 7.48.

Unser 1<sup>1</sup>-Aminodurool sollte mit dem von H. Krömer<sup>1)</sup> durch Reduktion von Durylonitril dargestellten Cumobenzylamin identisch sein, indessen finden wir die Angaben von Krömer nicht bestätigt. Er verzeichnet den Schmp. 64.5° der Base und 240—242° des Chlorhydrates, das schon bei 180° beginnen soll, sich zu schwärzen.



Durool ist von R. Gissmann<sup>2)</sup> in Eisessiglösung bromiert worden; dabei entsteht neben Monobromdurool viel Dibromverbindung. Viel zweckmäßiger ist es, in Chloroformlösung zu arbeiten. Wir versetzen die Lösung von 10 g Durool in 40 g Chloroform mit einem Körnchen Jod und lassen bei -10° bis -5° unter Umschütteln 12 g Brom, mit etwas Chloroform verdünnt, eintropfen. Nach dem Abdampfen der Lösung trennt man das Monobromderivat (roh 14 g) mit Wasserdampf von dem immer auftretenden Dibromdurool (2 g). Bromdurool krystallisiert in reinem Zustand in taflichen Prismen; wenn es mit etwas Durool verunreinigt ist, in Blättchen.

Die Mischung von Bromdurool (20 g) und Chloroform (100 g) wurde mit konzentrierter Schwefelsäure (40 g) unterschichtet; unter Rühren mit der Turbine und sorgfältiger Eiskühlung ließen wir während einer halben Stunde die Lösung von 8 g 98-prozentiger Salpetersäure in 20 g Chloroform einfließen; jeder Tropfen reagiert sofort unter vorübergehender Braunfärbung der Schwefelsäure. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther verdünnt und mit Wasser sowie mit Lauge gewaschen; dabei scheidet sich in geringer Menge ein Nebenprodukt der Reaktion als Alkalisalz ab.

Die Nitroverbindung liegt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in einer Ausbeute von fast 80 % der Theorie rein vor. Sie krystallisiert auch schön aus Eisessig und aus Holzgeist; in ersterem ist sie heiß sehr leicht, in Alkohol in der Wärme ziemlich leicht, und schwer in diesen Solvenzien in der Kälte löslich. In Benzol und Chloroform löst sich die Substanz schon kalt leicht, in Äther ziemlich leicht.

Das Nitro-brom-durool krystallisiert in hellgelben Prismen, die bei 177° erweichen und bei 178—179° schmelzen. Es zeigt erst in der Wärme Geruch, ähnlich dem Nitrochlorbenzol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 2407 [1891].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **216**, 200 [1882].

0.1481 g Sbst.: 0.2536 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O. — 0.1575 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 725 mm). — 0.2277 g Sbst.: 0.1680 g AgBr. — 0.2541 g Sbst.: 0.1838 g AgBr (nach Carius).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBr. Ber. C 46.50, H 4.69, N 5.43, Br 30.98.

Gef. » 46.70, » 4.89, » 5.70, » 31.40, 30.79.

1<sup>1</sup>-Nitro-2- oder -3-brom-durol, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Br.CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>.

Wir nitrierten 5 g Bromdurol, in 10 ccm Chloroform gelöst, mit 6 g frischem Benzoylnitrat. Die Reaktion verlief langsam mit geringer Wärmeentbindung, das Produkt wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther und aus Holzgeist rein erhalten. In den Mutterlaugen blieb in geringerer Menge (nicht mehr als 10 % vom Bromdurol) das kernnitrierte Derivat zurück, das sich durch Auskochen mit Lauge vom beigemischten Isomeren befreien ließ und dann bei 178° schmolz.

Die aliphatisch nitrierte Verbindung bildet Drusen dünner, farbloser Prismen vom Schmp. 89—90.5°. Sie besitzt schwachen süßlichen Geruch. In Alkohol ist sie heiß sehr leicht, kalt ziemlich schwer löslich, in Äther, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Petroläther kalt schwer, heiß ziemlich leicht löslich. In Alkalien löst sich der Nitrokörper leicht beim Erwärmen.

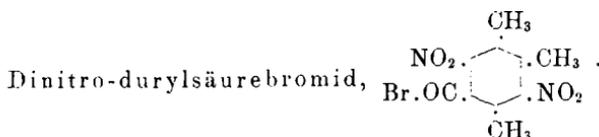
0.2117 g Sbst.: 11.0 ccm N (17°, 725 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBr. Ber. N 5.43. Gef. N 5.72.

Die nämliche Verbindung erhielten wir glatt durch Bromieren von 1<sup>1</sup>-Nitrodurol in Chloroformlösung unter Zusatz von etwas Jod; Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol 89—90°.

0.2135 g Sbst.: 0.1546 g AgBr (nach Carius).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>NBr. Ber. Br 30.98. Gef. Br 30.82.



Wir tragen 5 g Bromdurol zusammen mit Glasperlen in kleinen Portionen unter Schütteln in abgekühlte rauchende Salpetersäure (1.52) ein, die sich bei jeder Zugabe vorübergehend dunkelbraun färbt. Das Reaktionsprodukt beginnt bald auszukrystallisieren. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Holzgeist oder aus Eisessig läßt es sich leicht rein erhalten (4.5 g) in langen, farblosen Prismen vom Schmp. 121.5°. In den angeführten Lösungsmitteln ist die Substanz in der Kälte ziemlich schwer, heiß ziemlich leicht löslich, in Äther schwer, in Chloroform und Benzol schon kalt sehr leicht löslich.

0.1680 g Sbst.: 0.2332 g CO<sub>2</sub>, 0.0474 g H<sub>2</sub>O. — 0.2715 g Sbst.: 23.4 ccm N (20°, 722 mm). — 0.2058 g Sbst.: 0.1215 g AgBr (nach Carius).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br. Ber. C 37.85, H 2.86, N 8.84, Br 25.22.

Gef. » 37.86, » 3.16, » 9.31, » 25.13.

Nach den Analysen liegt ein nitriertes Bromid der Durylsäure vor. Mit dieser Annahme steht das Verhalten gegen Alkali im Einklang; beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge tritt leicht Verseifung ein. Das entstehende Produkt ist Dinitro-durylsäure, stark verunreinigt, so daß sie erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren in schlechter Ausbeute rein erhalten wird mit dem richtigen Schmp. 205<sup>01</sup>).

Das Dinitrodurylsäurebromid vom Schmp. 121.5° entsteht auch rein und in sehr guter Ausbeute aus 3.6-Nitrobromdurol bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure; beim Eintragen der Substanz tritt keine Färbung auf. In der Salpetersäure findet sich Bromwasserstoff nach diesen Nitrierungen der Bromide.

0.2046 g Sbst.: 0.1223 g AgBr (nach Carius).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Br. — Ber. Br 25.22. Gef. Br 25.44.

#### Dinitro-dimethylbenzol-dicarbonensäurebromid,



Auch die beiden Bromatome des Dibromdurols werden durch Nitroreste verdrängt, indem zugleich zwei Methyl- in Säurebromidgruppen verwandelt werden. Reines Dibromdurol vom Schmp. 201° liefert mit rauchender Salpetersäure ein harziges Reaktionsprodukt, das durch Umkrystallisieren aus Alkoholen oder Eisessig gereinigt wird. In einer Ausbeute von ca. 30% des Ausgangsmaterials erhält man die Nitroverbindung, welche farblose Prismen vom Schmp. 122° bildet.

Die Substanz ist im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen dem Dinitrodurolylbromid ähnlich.

0.2253 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 726 mm). — 0.1934 g Sbst.: 0.1775 g AgBr. — 0.2127 g Sbst.: 0.1985 g AgBr (nach Carius).

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. N 6.83, Br 39.00.

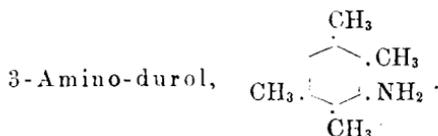
Gef. » 6.86, » 39.06, 39.72.

#### Bildung des 3-Nitro-durols.

Den Nachweis der Bildung des Nitrodurols aus Joddurol mit Silbernitrit führen wir, da bei der geringen Ausbeute die Nitroverbindung schwer vom unverändertem Jodid zu trennen ist, durch die Reduktion zur Amidoverbindung.

1) R. Gissmann, Ann. d. Chem. **216**, 207 [1882].

Joddurol wurde in Portionen von 1 g mit 2.5 g Silbernitrit verrieben und 6 Stunden lang auf 150° erhitzt; bei etwas höherer Temperatur würde die Schmelze verpuffen. Der ätherische Auszug gibt beim Verdampfen ein Gemisch von viel Joddurol mit der Nitroverbindung, welche ähnlich wie Nitroxylol riecht. Wir erhielten daraus durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig das 3-Aminodurol, das mit Hilfe seiner Acetylverbindung (Schmp. 201° statt 203°) identifiziert wurde.



Bei der Reduktion von 3.6-Nitrobromdurol mit Zinn und Salzsäure entsteht zwar Aminodurol, aber es ist etwas chlorhaltig. Halogenfrei gewinnt man die Base durch Reduktion in jodwasserstoffsaurer Lösung. Zur kochenden Lösung von 5 g Nitrobromdurol in 100 ccm Eisessig und 5 ccm konzentrierter-Jodwasserstoffsäure werden 25 g Zinkstaub nach und nach eingetragen. Dann verdünnt man mit Wasser, filtriert und isoliert die Base auf übliche Weise, z. B. durch Destillation mit Wasserdampf, womit sie ziemlich leicht flüchtig ist. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser (1 l für 4—5 g) oder aus verdünntem Holzgeist wird das Aminodurol rein erhalten in Prismen vom Schmp. 75°.

0.1850 g Sbst.: 0.5472 g CO<sub>2</sub>, 0.1703 g H<sub>2</sub>O. — 0.2032 g Sbst.: 0.1805 ccm N (22.5°, 726 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 80.46, H 10.14, N 9.40.  
Gef. » 80.67, » 10.30, » 9.52.

Aminodurol besitzt einen schwachen, naphthylaminartigen Geruch. Es siedet bei 261—262° (korr.). In kaltem Wasser löst es sich sehr schwer, in den organischen Solvenzien schon in der Kälte leicht und in der Hitze sehr leicht.

Das Chlorhydrat (Prismen vom Zersetzungspunkt ca. 260°) ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, das Chlorplatinat sehr schwer. Charakteristisch ist das

Nitrat, das in Wasser kalt schwer, heiß leicht löslich ist und schöne Prismen bildet. Bei 200—205° färbt es sich dunkel und zersetzt sich unter Gasentbindung.

0.1989 g Sbst.: 24.95 ccm N (22.5°, 722 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>HO<sub>3</sub>N. Ber. N 13.21. Gef. N 13.38.

Die Acetylverbindung krystallisiert in glänzenden Prismen vom Schmp. 207° (korr.). Sie ist in heißem Wasser sehr schwer löslich, auch

schwer in Äther, in Alkohol und in Benzol in der Wärme ziemlich leicht, kalt ziemlich schwer.

0.2392 g Subst.: 16.8 ccm N (22°, 726 mm).

$C_{12}H_{17}ON$ . Ber. N 7.33. Gef. N 7.55.

Die beschriebene Base ist nicht identisch mit einem von A. W. Hofmann<sup>1)</sup> unter den Nebenprodukten des Pseudocumidins isolierten Amin, in welchem das Aminodurool vermutet worden ist<sup>2)</sup>. Hofmanns Base schmilzt bei 14° und siedet bei 252—253°.

#### Zur Bildung von Durochinon.

Amino-durool wird von Eisenchlorid, Chromsäure und Chlorsäure zum Chinon oxydiert, ohne daß ein höher molekulares Zwischenprodukt analog dem Emeraldin und Anilinschwarz auftritt. Genau unter den Bedingungen der Darstellung von Bichromat-Schwarz<sup>3)</sup> gibt die saure Lösung der Base, indem sie Bichromat reduziert, keine Abscheidung bis zur vollendeten Chinonbildung.

Nach der Methode der Darstellung von Vanadin-Chlorat-Schwarz lösten wir 0.1 g Aminodurool in einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure und fügten 0.04 g Kaliumchlorat mit etwas Ammoniumvanadat hinzu. Ohne Auftreten einer Färbung begann schon in einer Stunde die Abscheidung von Durochinon.

Zur Bildung von Durochinon aus Diamino-durool sei erwähnt, daß die Oxydation des Diamins auch in alkalischer Flüssigkeit durch Luftsauerstoff glatt zum Chinon führt, weil eben hier keine Möglichkeit zur Kondensation gegeben ist.

J. U. Nef<sup>4)</sup> erwähnt, daß bei der Oxydation des Diaminodurool-Chlorhydrats mit Eisenchlorid zuerst eine tiefgrüne Färbung entstehe, die sofort einer gelben Platz mache. Das grüne Zwischenprodukt ist ein merichinoides Salz; es ist beim Fehlen von Säure beständig, wenn man z. B. die Lösung oder Suspension des freien Diamins mit Eisenchlorid versetzt.

Ein flockiger grüner Niederschlag von merichinoidem Salz entsteht in der Chloroformlösung des Diamins mit Brom; mit mehr Brom wird das grüne Bromid in ein braunes verwandelt, das von einem Tropfen Wasser augenblicklich zum Chinon hydrolysiert wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **17**, 1912 [1884].

<sup>2)</sup> G. Schultz, die Chemie des Steinkohlenteers, III. Auflage, Braunschweig 1900, S. 82.

<sup>3)</sup> R. Willstätter und S. Dorogi, diese Berichte **42**, 2159 [1909].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. **237**, 5 [1886].

## Nitrierung von Pentamethyl-benzol.

Die Nitrierung in Chloroformlösung mit 100-prozentiger Salpetersäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure lieferte uns das Dinitro-prenhitol vom Schmp. 176—177°, welches M. Gottschalk<sup>1)</sup> bei der Einwirkung kalter rauchender Salpetersäure auf Pentamethylbenzol erhalten hat. (Schmelzpunkt nach Gottschalk 178°.) Hingegen wird das Pentamethylbenzol bei der Nitrierung mit Benzoylnitrat nicht abgebaut. Es gibt dabei zu ungefähr gleichen Teilen das im Kern und das in der Seitenkette nitrierte Produkt.

Pentamethylbenzol vom Schmp. 52° wurde in Chloroformlösung mit frischem Benzoylnitrat (1 Mol.) versetzt; die Reaktion verlief wie beim Durol. Das Reaktionsprodukt war mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig; aus dem Destillat isolierten wir das Nitropentamethylbenzol durch Krystallisieren mit wenig Holzgeist. Dabei blieb das aliphatisch nitrierte Isomere zum großen Teil in der Mutterlauge, die letzten Spuren beseitigten wir durch Auskochen der Nitroverbindung mit Alkali.

Das noch nicht bekannte Nitro-pentamethyl-benzol ist in Äther, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Alkohol, Holzgeist und Gasolin in der Kälte schwer, in der Hitze ziemlich leicht. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisiert es in schwach gelben, kurzen Prismen vom Schmp. 154°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es geruchlos.

0.1063 g Sbst.: 0.2667 g CO<sub>2</sub>, 0.0762 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 68.34, H 7.83

Gef. » 68.43, » 8.02.

Zur Bestätigung der Konstitution haben wir das Nitropentamethylbenzol reduziert und das Amin mit dem von A. W. Hofmann<sup>2)</sup> bei der Kernmethylierung des Pseudocumidins aufgefundenen Amino-pentamethylbenzol identifiziert. Wir fanden den Schmelzpunkt der Base bei 151° (nach Hofmann 151—152°) und des Acetylderivates in rohem Zustand bei 210° (nach Hofmann 213°); das Nitrat war schwer löslich.

Das in einer Methylgruppe nitrierte 1<sup>1</sup>-Nitro-pentamethylbenzol krystallisiert aus Gasolin in glasglänzenden Prismen vom Schmp. 63°; es ist in der Kälte in Äther und Benzol leicht, in den Alkoholen ziemlich schwer löslich, schwerer als das Durolderivat. Beim Lösen in Alkalien und Fällen mit Säure liefert es eine höher schmelzende Isonitroverbindung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **20**, 3286 [1887].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 1822 [1885].

## Nitrierung des Hexamethyl-benzols.

Die Reaktion mit der molekularen Menge Benzoylnitrat verlief scheinbar ebenso wie beim Durol; das Produkt war aber sirupös und beim Behandeln mit Methylalkohol krystallisierte nur ein Teil (2 g aus 5 g Kohlenwasserstoff), der zur völligen Reinigung aus Alkohol, Holzgeist und Ligroin umkrystallisiert wurde. In der Substanz, die stickstofffrei und chemisch indifferent war, lag zufolge der Analyse der Äther des Pentamethyl-benzylalkohols vor.

0.1216 g Sbst.: 0.3786 g CO<sub>2</sub>, 0.1116 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O. Ber. C 85.14, H 10.12.

Gef. » 84.91, » 10.27.

Der Äther krystallisiert in gerade abgeschnittenen Prismen, die bei 166—167° erweichen und bei 168° schmelzen. Er löst sich in den Alkoholen kalt sehr schwer, heiß ziemlich schwer, etwas leichter in Petroläther und sehr leicht in Äther und Benzol.

Bei Anwendung von mehr Benzoylnitrat (4 g Hexamethylbenzol, 9.5 g Nitrat) gab das anfangs ölige Reaktionsprodukt eine bessere Ausbeute an Krystallen (3.5 g), die nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 139° schmolzen (kurz vorher erweichend).

0.1897 g Sbst.: 0.3982 g CO<sub>2</sub>, 0.1110 g H<sub>2</sub>O. — 0.1417 g Sbst.: 14.4 ccm N (22.5°, 721 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 57.11, H 6.39, N 11.11.

Gef. » 57.25, » 6.55, » 10.82.

Die Dinitroverbindung krystallisiert in glänzenden, längsgestreiften Prismen, sie besitzt schwachen Geruch. In Alkalien löst sie sich leicht beim Erwärmen. In Alkoholen und Petroläther ist sie in der Kälte sehr schwer, heiß ziemlich leicht löslich, in Äther und Benzol schon kalt leicht.

## 600. P. Danckwortt: Über Kondensationen von Aldehyden und Oxy-aldehyden mit Phenolen.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1909.)

Beim Studium der Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion zur Erkennung des Lignins war es von Wichtigkeit zu erfahren, in welcher Weise sich die Aldehyde mit Phloroglucin und allgemein mit Phenolen mittels Salzsäure als Kondensationsmittel vereinigen lassen, insbesondere wie Vanillin sich verhält, das man früher für das Auftreten der Ligninreaktion allein verantwortlich machte.