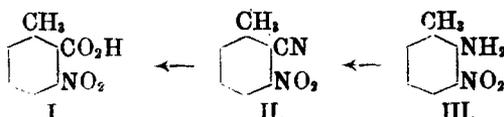


**118. S. Gabriel und Arthur Thieme: Zur Kenntnis der Nitro-toluylsäure,  $C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^2(NO_2)^3$ .**

[Aus dem Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 10. April 1919.)

Über die letzte der zehn möglichen Nitrotoluylsäuren,  $CH_3:CO_2H:NO_2(1:2:3)$  (I.), sind erst vor kurzem von Max Mayer<sup>1)</sup> Mitteilungen gemacht worden. Er gibt an, sie aus dem Nitro-*o*-toluidin (III.) über das Nitro-*o*-tolunitril (II.):



erhalten zu haben, und zwar in 2 Modifikationen, von denen die eine ziemlich wasserlösliche bei 200—210°, die andere wesentlich weniger wasserlösliche bei 180—185° schmelzen soll.

Bei Wiederholung der Versuche Mayers haben wir dessen Angaben größtenteils nicht bestätigt gefunden: So zeigte sich, um das Wichtigste voranzuschicken, daß die Isolierung des Nitrils (II.) aus dem nach Sandmeyers Methode zunächst erhältlichen kupferhaltigen Rohprodukt bequem durch Ausziehen mit Alkohol erfolgen kann, so daß sich die lästige Sublimation erübrigt; daß das Nitril ferner bei 109—110° (nicht 89—91°) schmilzt; sodann daß es nicht durch Alkali oder Schwefelsäure zur Säure verseift, von Schwefelsäure vielmehr in das Amid verwandelt wird; letzteres kann man aber durch salpetrige Säure nach Bouveault fast quantitativ in die gewünschte Säure (I.) überführen, die jedoch nur in einer Modifikation, und zwar vom Schmp. 151—152°, auftritt.

Ehe wir auf die Einzelheiten dieser Umsetzungen eingehen, sei eine ausgiebigere und bequemere Bereitung des als Ausgangsmaterial dienenden *o*-Nitrotoluidins (III.) kurz beschrieben. Für die Darstellung des Nitrotoluidins,  $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)^3$  (III.), Schmp. 97°,

kam zunächst das von Lellmann und Würthner angegebene, von Reverdin und Crépieux<sup>2)</sup> verbesserte Verfahren in Betracht, das darin besteht, daß man *o*-Acettoluid, in Eisessig gelöst, mit Salpetersäure bei 0° versetzt und das Gemisch 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen läßt. Hierzu sei bemerkt, daß man, was in der Beschreibung nicht hervorgehoben wird, durch Einstellen des Gefäßes in

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 92, 137 [1915].

<sup>2)</sup> B. 33, 2498 [1900].

stubenwarmes Wasser dafür zu sorgen hat, daß sich die Temperatur im Verlaufe der Zeit nicht von selber erhöht; sonst erhitzt sich, besonders bei Anwendung etwas größerer Mengen, die Mischung allmählich bis zum stürmischen Aufkochen und entsteht ein braunes, unbrauchbares Harz.

Nach vollendeter Einwirkung der Salpetersäure wird aus der Lösung durch Eiswasser ein Gemisch der Nitroprodukte

$(C_6H_3(CH_3)(NH.Ac)^2(NO_2)^2$  und  $C_6H_3(CH_3)(NH.Ac)^2(NO_2)^5$ ) gefällt; dies soll man, nachdem es durch Kochen mit Salzsäure entacetyliert ist, nach Reverdin und Crépieux<sup>1)</sup> mit Dampf trennen, welcher die gewünschte Base (III.) mit sich führt, während die andere,  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)^2(NO_2)^5$ , im Kolben verbleibt. Dies Verfahren ist aber unbequem, sobald es sich um größere Mengen handelt, da die Base (III.) nur sehr langsam — etwa 3 g mit 1000 g Wasser — übergeht; außerdem ist die Ausbeute unbefriedigend, nämlich nur 5.3 g aus 15 g Acettoluid, d. h. 35 % der Theorie.

Beide Übelstände lassen sich beheben: erstens kann die Trennung der beiden Basen ohne Destillation lediglich durch Ausfällung mit einer geeigneten Menge Wasser aus der salzsauren Lösung bewerkstelligt werden (s. weiter unten), und zweitens wird die Ausbeute an Base (III.) wesentlich erhöht, wenn man sich des Nitrierungsverfahrens von O. N. Witt und Utermann<sup>2)</sup> bedient, das diese Autoren zur Gewinnung von *o*-Nitranilin aus Acetanilid benutzt haben, und das darin besteht, daß man mit der berechneten Menge Salpetersäure und Eisessig nitriert unter Zusatz von Essigsäure-anhydrid als Wasserentziehungsmittel. Wir verfahren schließlich wie folgt:

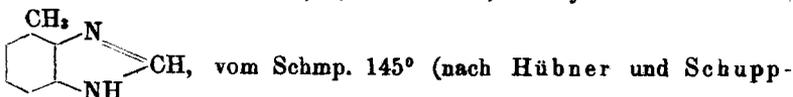
80 g *o*-Acettoluid werden in 56 ccm Essigsäure-anhydrid und 70 ccm Eisessig heiß gelöst und in die beim Abkühlen mit Eiswasser zu einem Brei erstarrte Masse eine unter Kühlung hergestellte Mischung von 24 ccm Salpetersäure (Dichte = 1.51—1.52) und 35 ccm Eisessig langsam eingetropft; dabei wird tüchtig turbiniert und die Temperatur von 15—20° nicht überschritten. Der Brei wird zunächst dünnflüssiger, zuweilen völlig klar, oft aber beginnt schon vor völligem Einlaufen der Säure ein schwach gelbliches Krystallpulver sich abzuscheiden. Dann bleibt das Ganze, nachdem es tüchtig durchgeschüttelt ist, in Eiswasser über Nacht stehen. Am nächsten Tage ist es zu einem Krystallbrei erstarrt, den man mit 600 ccm Eiswasser vermischt. Die abgesogene und ausgewaschene Krystallmasse beträgt bis zu 80 g. Man kocht 80 g derselben mit 240 ccm 20-proz. Salzsäure 2 Stdn. lang unter Rückfluß; es ist dann eine orangerote Lö-

<sup>2)</sup> B. 33, 2498 [1900].

<sup>1)</sup> B. 39, 8901 [1906]; 41, 3090 Anm. [1908].

sung entstanden, in der schon ein Teil der gewünschten Nitrobase als Öl schwimmt. Man fügt nun 600 ccm Wasser hinzu und filtriert nach dem Erkalten die dunkelrote Abscheidung ab; sie besteht aus der Nitrobase,  $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)^3$ , vom Schmp.  $97^\circ$ , die für die später beschriebene Umsetzung genügend rein ist. Die Ausbeute betrug bei verschiedenen Darstellungen 46—60 g, d. h. 58—75 % der Theorie. Aus der salzsauren Mutterlauge werden durch Ammoniak etwa 14 g des Nitrotoluidins,  $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)^3$ , vom Schmp.  $128^\circ$  gefällt.

Wird das Nitrotoluidin vom Schmp.  $97^\circ$  (1 g) mit (8 ccm) Jodwasserstoffsäure gekocht und die durch abgeschiedenes Jod gebräunte Lösung mit Jodphosphonium entfärbt, so erstarrt sie zu dem Jodhydrat des Toluylendiamins,  $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(NH_2)^3$ . Die freie Base schmolz, wie bereits bekannt, bei  $63-64^\circ$  und erwies sich als *o*-Diamin, denn sie gab, mit Ameisensäure  $\frac{1}{2}$  Std. lang gekocht und dann mit Kali versetzt, (4- bzw. 7-) Methyl-benzimidazol,



vom Schmp.  $145^\circ$  (nach Hübner und Schupp-haus, Beilst. IV, 875 =  $143^\circ$ ), das im Vakuum destillierbar ist, in wäßriger Lösung alkalisch reagiert, daraus in rhombischen Tafeln anschießt und ein Chlorhydrat,  $C_8H_8N_2, HCl$ , gibt, das noch nicht bei  $300^\circ$  schmilzt.

0.1149 g Stbst. nahmen auf 0.0316 g HCl.

$C_8H_8N_2, HCl$ . Ber. HCl 27.65, Gef. HCl 27.51.

Nitro-tolunitril,  $C_6H_3(CH_3)^1(CN)^2(NO_2)^3$ , Schmp.  $109-110^\circ$ .

30 g Nitro-toluidin vom Schmp.  $97^\circ$  werden in 75 ccm Eisessig heiß gelöst, mit 36 ccm rauchender Salzsäure vermischt, mit Eiswasser abgekühlt und in den entstandenen Brei allmählich unter Kühlung und tüchtigem Schütteln 21 g fein gepulvertes Kaliumnitrit eingetragen; es entsteht eine von Chlorkalium getrübt, rotbraune, dickflüssige Lösung, die man mit 300 ccm Eiswasser versetzt, um Spuren von Harz zu entfernen, tüchtig durchschüttelt und filtriert. Die Lösung läßt man in dünnem Strahl unter Turbinieren in eine  $70-80^\circ$  warme Lösung von Kaliumkupfercyanür (aus 72 g Kupfervitriol, 78 g Cyankalium und 540 ccm Wasser) einfließen; es scheidet sich ein ocker-gelber Brei aus, den man abfiltriert und auswäscht. Aus ihm (60 g) (A) läßt sich das gewünschte Nitril entweder mit Alkohol oder mit Salpetersäure wie folgt isolieren:

1. Das gelbe Produkt (A) wird mit 240 ccm Alkohol 1 Std. am Rückflußkühler gekocht und die Lösung heiß filtriert. Aus dem Fil-

trat scheidet sich das Nitril beim Erkalten in gelben Krystallen aus, die nur noch Spuren von Kupfer enthalten, aber für die späteren Umsetzungen genügend rein sind.

2. Produkt (A) wird mit 160 ccm Salpetersäure (Dichte = 1.35) auf dem Wasserbade und schließlich auf dem Drahtnetz erhitzt, wobei die Kupferverbindung unter Entwicklung nitröser Gase zerstört und das Metall gelöst wird, während sich das Nitril teils als Ölschicht an die Oberfläche hebt, teils beim Verdünnen mit Wasser auskrystallisiert.

Die Ausbeute betrug in beiden Fällen etwa 20 g, d. h. ca. 60 % der Theorie. Zur Reinigung kann man das Nitril aus Benzol, Alkohol, Essigester oder Eisessig umkrystallisieren.

0.1564 g Sbst.: 0.3427 g CO<sub>2</sub>, 0.0550 g H<sub>2</sub>O. — 0.1700 g Sbst.: 25.2 ccm N (15°, 756 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 59.27, H 3.70, N 17.29.

Gef. » 59.75, » 3.91, » 17.30.

Die Substanz schmilzt bei 109—110°, löst sich in den üblichen Mitteln, krystallisiert aus Benzol in farblosen, sechsseitigen, flachen Tafeln, destilliert im Vakuum, sublimiert langsam schon auf dem Wasserbad in silberglänzenden Blättchen.

Trägt man 10 g Nitril portionsweise in ein heißes Gemisch von 40 ccm Jodwasserstoffsäure und 5 g rotem Phosphor ein, wobei es heftig aufkocht, und nimmt schließlich die durch Jod hervorgerufene Braunfärbung mit etwas Jodphosphonium weg, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei eines Jodhydrats. Es wird abgesogen (Filtrat A), mit 1/2 l Wasser aufgekocht und siedend heiß vom Phosphor abfiltriert, wonach beim Erkalten 8 g

Amino-tolunitril, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(CN)<sup>2</sup>(NH<sub>2</sub>)<sup>3</sup>, Schmp. 127—128°, anschießt.

0.1202 g Sbst.: 0.3206 g CO<sub>2</sub>, 0.0694 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.74, H 6.06.

Gef. » 72.73, » 6.42.

Aus dem Filtrat (A) werden durch Eindampfen im Vakuum, Fälen und Umkrystallisieren mit Wasser noch etwa 3 g derselben Substanz erhalten, d. h. im ganzen etwa 70 % der Theorie. Aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure fällt es als Chlorhydrat durch starke Salzsäure aus.

Das Amino-tolunitril, CH<sub>3</sub>:CN:NH<sub>2</sub>,<sup>(1) (2) (3)</sup> läßt sich zur Darstellung der schwer zugänglichen 3-Methyl-phthalsäure verwerten:

Man verrührt 11 g Amino-nitril mit 16 ccm Eisessig und 23 ccm rauchender Salzsäure zu einem Brei, trägt allmählich unter Kühlung 9 g Kaliumnitrit ein, verdünnt mit 230 ccm Eiswasser und läßt die

event. filtrierte Lösung bei 70—80° in eine Lösung von 27 g Kupfer-  
vitriol, 30 g Cyankalium und 200 ccm Wasser unter heftigem Tur-  
binieren einfließen. Das ockergelbe, pulverige Produkt (22 g) wird  
nach dem Erkalten abgesogen und mit 80 ccm Salpetersäure (Dichte  
= 1.35) bis zur Lösung erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das  
3-Methyl-phthalonitril,  $C_8H_7(CH_3)^1(CN)^2(CN)^3$ ,  
aus, das man durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Alkohol, bes-  
ser durch Destillation mit Wasserdampf, reinigt.

0.1514 g Sbst.: 0.4217 g  $CO_2$ , 0.0600 g  $H_2O$ .

$C_8H_7N_3$ . Ber. C 76.05, H 4.23.

Gef. \* 75.97, \* 4.40.

Das Dinitril bildet farblose, wollige Nadeln vom Schmp. 143°  
und verflüchtigt sich langsam schon auf dem Wasserbade. Es wird  
nicht von Aceton und Essigester aufgenommen.

Durch Eintragen des Dinitrils in Schwefelsäure und Eingießen  
der Lösung in Wasser erhält man 3-Methyl-phthalimid vom korrigier-  
ten Schmp. 189—190°; V. Jürgens<sup>1)</sup> gibt 187° an.

Versuche, das Nitro-nitril direkt zur Säure zu verseifen, waren  
erfolglos. Beim Erhitzen mit einem Gemisch von Salzsäure und Eis-  
essig bis auf 140° blieb das Nitril unverändert; nach dreistündigem  
Erhitzen auf 170° bildete sich das weiter unten beschriebene Amid  
vom Schmp. 158°. Durch Kochen mit Kalilauge fand ein Zerfall  
unter Schwärzung statt. Bequem vollzieht sich der Übergang in das

Nitro-toluylamid,  $C_6H_4(CH_3)^1(CO NH_2)^2(NO_2)^3$ , Schmp. 158°,  
wenn man das Nitril (24 g) mit 100 ccm englischer Schwefelsäure und  
50 ccm Wasser durch Erwärmen auf etwa 140° unter Umschwenken  
schnell löst, dann bis auf 115—120° abkühlt und auf dieser Tempe-  
ratur 1½ Stdn. erhält. Diese Lösung wird mit 500 ccm heißem  
Wasser verdünnt (A). Es scheidet sich beim Erkalten in zarten Na-  
deln vom Schmp. 158° das Amid (ca. 19 g) aus.

0.1515 g Sbst.: 0.2999 g  $CO_2$ , 0.0579 g  $H_2O$ .

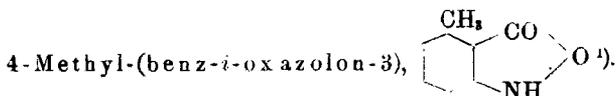
$C_8H_8N_2O_3$ . Ber. C 53.33, H 4.44.

Gef. \* 53.99, \* 4.25.

Durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure und  
etwas Jodphosphonium wird das Amid reduziert und gespalten zu  
Kohlensäure und *m*-Toluidin.

Wenn man das Amid (2 g) mit 15 ccm Salzsäure unter Zugabe  
von Zinn erwärmt, tritt bald Lösung ein. Wird nun Wasser zuge-  
setzt und aufgekocht, so fallen beim Erkalten feine Nadeln vom  
Schmp. 119—120° (Rötung) aus, die nach der Analyse bestehen aus:

<sup>1)</sup> B. 40, 4413 [1907].



0.1497 g Sbst.: 0.3512 g CO<sub>2</sub>, 0.0637 g H<sub>2</sub>O. — 0.1521 g Sbst.: 13.3 ccm N (20°, 757 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO. Ber. C 63.57, H 4.59, N 9.29.

Gef. » 63.96, » 4.37, » 9.77.

Aus der Mutterlauge der Substanz wird nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen im Vakuum eine Krystallkruste erhalten, in welcher neben Salmiak und anscheinend *m*-Toluidin-chlorhydrat das Chlorhydrat der

Amino-toluylsäure, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(CO<sub>2</sub>H)<sup>2</sup>(NH<sub>2</sub>)<sup>3</sup>, Schmp. 125—126°, enthalten ist, die aus der Lösung des Salzes durch Kaliumacetat ausfällt und in Nadeln anschießt. Sie schmilzt bei 125—126° unter Aufperlen.

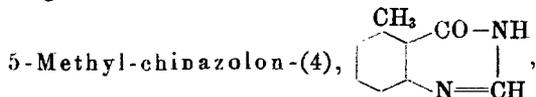
0.1557 g Sbst.: 0.3622 g CO<sub>2</sub>, 0.0881 g H<sub>2</sub>O. — 0.1505 g Sbst.: 12.44 ccm N (19°, 761 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 63.57, H 5.96, N 9.27.

Gef. » 63.43, » 6.07, » 9.52.

Sie läßt sich auch bereiten, indem man 1.8 g Nitrosäure in Ammoniak löst und in eine heiße, mit Ammoniak übersättigte Lösung von 17 g Eisenvitriol in 50 ccm Wasser einträgt, vom Eisenoxyd abfiltriert, das Filtrat einengt und mit Essigsäure versetzt.

Als *o*-Aminosäure ist die neue Säure nach v. Niementowskis Reaktion zum Ringschluß befähigt, wie folgender Versuch zeigt: Wird sie mit dem gleichen Gewicht Formamid im Äthylbenzoat-Dampfbad erhitzt, etwa 15 Minuten lang, so erstarrt die Schmelze beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; sie läßt sich aus viel kochendem Wasser in langen Nadeln erhalten, die bei 224° schmelzen und aus



bestehen.

0.1543 g Sbst.: 0.3823 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 67.50, H 5.00.

Gef. » 67.57, » 5.19.

Das Amid bleibt selbst nach vierstündigem Kochen mit 20-proz. Salzsäure unverändert und wird mit Salzsäure im Rohr bei 250° unter Schwärzung zersetzt. Dagegen gelingt die Verseifung zur Nitro-toluylsäure, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(CO<sub>2</sub>H)<sup>2</sup>(NO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>, Schmp. 151—152°, glatt nach Bouveaults Verfahren, indem man in die heiße, schwefelsaure Lösung (A; s.o.) des Amids auf dem Wasserbade eine Lösung von

<sup>1</sup>) Über die Grundsatzsubstanz s. Bamberger und Pyman, C. 1909, II 603. Heller und Weidner, B. 43. 1910 [1910].

18 g Kaliumnitrit durch eine bis auf den Boden des Gefäßes reichende Capillare im Verlauf von  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Std. einfließen läßt. Hat man rohes Nitril benutzt, so muß die Flüssigkeit siedend heiß von etwas Harz abfiltriert werden. Beim Erkalten krystallisiert die gewünschte Säure (21 g) in langen, farblosen Nadeln und derben, kurzen Säulen aus, die einen Stich ins Gelbe zeigen und bei 151—152° schmelzen.

0.1378 g Sbst.: 0.2690 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 53.04, H 3.58.

Gef. » 53.33, » 4.11.

Sie schmilzt also nur einen Grad niedriger als die Nitro-toluylsäure, CH<sub>3</sub>:CO<sub>2</sub>H:NO<sub>2</sub> = 1 : 2 : 5 (s. weiter unten); ein Gemisch beider erweichte schon bei 125° und war bei 135° völlig geschmolzen.

Das Natriumsalz enthält  $3\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser. Es verloren nämlich 0.5692 g lufttrocknes Salz bei 100° 0.1520 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>Na + 3.5 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 26.62. Gef. H<sub>2</sub>O 26.70.

Das Bariumsalz enthält 3 Mol. Krystallwasser. 0.8457 g lufttrocknes Salz verloren bei 100° 0.0825 g H<sub>2</sub>O.

[C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Ba + 3 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 9.8. Gef. H<sub>2</sub>O 10.23.

Das aus dem Natriumsalz bereitete Silbersalz, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>Ag, stellt ein Krystallpulver dar.

0.3031 g Sbst.: 0.1121 g Ag.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>4</sub>Ag. Ber. Ag 37.50. Gef. Ag 36.99.

Zur Titration von 0.3175 g Säure wurden verbraucht 16.6 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>Na. Ber. Na 12.71. Gef. Na 12.02.

Da beide *ortho*-Stellungen neben dem Carboxyl substituiert sind, kann die Säure, wie erwartet wurde, durch Behandlung mit Holzgeist und Salzsäuregas nicht verestert werden. Dagegen erhält man den Äthyl- bzw. Methylester leicht, wenn man das mittels Phosphor-pentachlorids oder überschüssigen Thionylchlorids aus der Säure erhaltliche Nitro-toluylochlorid, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(COCl)<sup>2</sup>(NO<sub>2</sub>)<sup>3</sup>, das aus Ligroin in Krystallen vom Schmp. 41° anschießt, mit den entsprechenden Alkoholen erwärmt und die Lösung verdunsten läßt: Der Äthylester ist ölig, der Methylester krystallisiert in Nadelsternen und Blättern vom Schmp. 50°.

Das Anhydrid der Nitrotoluylsäure, [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sup>1</sup>(NO<sub>2</sub>)<sup>2</sup>(CO)]<sub>2</sub>O, fällt aus der Lösung des rohen Chlorids in Äther allmählich aus und krystallisiert aus viel Alkohol in gestreckten, sechsseitigen Tafeln vom Schmp. 174°.

0.1563 g Sbst.: 0.3195 g CO<sub>2</sub>, 0.0505 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 55.82, H 3.49.

Gef. » 55.76, » 3.59.

*Umwandlung der Nitrotoluylsäure* ( $\text{CH}_3:\text{CO}_2\text{H}:\text{NO}_2 = 1:2:3$   
vom Schmp. 151—152° in Derivate des 5-Methyl-chinolins<sup>1)</sup>).

Man kocht 24 g obiger Nitrosäure mit 40 ccm Thionylchlorid bis zur Lösung und zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung, destilliert den Überschuß des letzteren im Vakuum bei etwa 60° völlig ab, was etwa zwei Stunden dauert, wonach das verbliebene Nitrotoluychlorid vom Schmp. 41° bald erstarrt. In 120 ccm warmem Benzol gelöst, läßt man es unter Kühlung mit Eiswasser in einen Brei von Natrium-malonester tropfen, der durch 24-stündiges Stehen von 6.4 g Natriumpulver mit 40 ccm Malonester und 200 ccm Benzol bereitet war. Während des Eintropfens soll die Temperatur nicht über 10—13° steigen. Die orangegelbe Mischung bleibt über Nacht stehen und wird dann mit 80 ccm Wasser durchgeschüttelt. Die orangegelbe wäßrige Unterschicht gibt mit Salzsäure eine krystallinisch erstarrende Emulsion (32 g). Die Substanz ist der erwartete Nitrotoluy-malonester,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)^3(\text{CO})^2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , krystallisiert aus wenig Alkohol in Prismen vom Schmp. 60° und färbt sich mit alkoholischem Eisenchlorid rotgelb.

0.1486 g Sbst.: 0.3050 g  $\text{CO}_2$ , 0.0753 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_7$ . Ber. C 55.73, H 5.25.

Gef. » 55.95, » 5.63.

Er löst sich in Kali mit gelber Farbe; durch überschüssige Lauge fällt das citronengelbe Kaliumsalz,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_7\text{K}$ , in gelben, seiden-glänzenden Nadeln aus, die sich aus Aceton umkrystallisieren lassen.

0.7510 g Sbst.: 0.148 g KCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_7\text{K}$ . Ber. K 10.80. Gef. K 10.35.

Zur Reduktion und Spaltung werden 2.5 g Ester mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem Phosphor eine halbe Stunde gekocht, wobei Kohlensäure und Jodäthyl entweichen; die fast farblose, von Phosphor erfüllte Lösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, über Nacht stehen gelassen und das Ungelöste abfiltriert; das Filter kocht man mit überschüssiger Sodalösung, filtriert vom Phosphor ab und versetzt das Filtrat heiß mit Salzsäure, wobei eine schneeweiße Fällung (0.9 g) entsteht. Es ist:



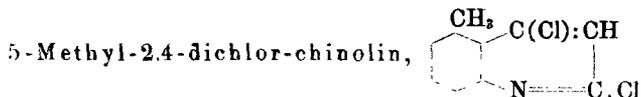
0.1493 g Sbst.: 0.3717 g  $\text{CO}_2$ , 0.0702 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$ . Ber. C 68.58, H 5.19.

Gef. » 67.89, » 5.22.

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu C. A. Bischoffs Verfahren zur Gewinnung von Chinolin-Abkömmlingen aus *o*-Nitro-benzoesäure, B. 22, 386 [1889].

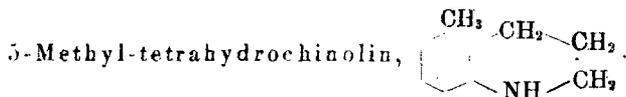
Die Substanz ist ein lockeres, mikrokristallinisches Pulver, das noch nicht bei 300° schmilzt, über freier Flamme erhitzt, unter Bildung eines weißen Sublimates und Hinterlassung von etwas Kohle sich verflüchtigt. Gleich dem 2.4-Dioxy-chinolin ist es alkalilöslich und gibt, mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung erwärmt, blaue, allerdings tiefer blaue Färbung.



Wenn die Dioxybase (11 g) mit Phosphoroxychlorid (40 ccm) etwa eine halbe Stunde gekocht und die klare Lösung auf Eis gegossen wird, fällt die genannte Dichlorbase zunächst ölig aus und erstarrt, sobald das überschüssige Oxychlorid zerfallen ist. Sie wird aus Eisessig umkristallisiert: 1. Anschuß = 11 g, aus der Mutterlauge noch etwa 2.5 g. Die neue Base bildet lange zarte Nadeln vom Schmp. 132° und riecht besonders beim Erwärmen chinolin-ähnlich.

0.0242 g Stbst.: 0.0342 g AgCl.

$C_{10}H_7NCl_2$ . Ber. Cl 35.50. Gef. Cl 34.93.



8 g Dichlorbase werden in 40 ccm rauchender Salzsäure gelöst, mit Zinnstücken eine Stunde auf dem Wasserbade und nach Zugabe von weiteren 40 ccm Säure noch etwa drei Stunden erhitzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Zinnsalz saugt man ab, löst es in Wasser, gibt überschüssiges Alkali hinzu und leitet Wasserdampf ein, wobei sehr langsam ein gelbes Öl, das hauptsächlich aus der Tetrahydrobase besteht, übergeht. Das gesamte Destillat wird mit Salzsäure bis zur Lösung des Öles versetzt und eingedampft; es hinterbleibt ein ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat,  $C_{10}H_{13}N, HCl$ , in Nadeln und Blättern (3.5 g). Nach dem Auswaschen mit einem Gemisch von Alkohol und Essigester schmilzt es bei 238—240°.

0.1674 g Stbst.: 0.2082 g AgCl.

$C_{10}H_{14}NCl$ . Ber. Cl 19.34. Gef. Cl 19.88.

Die wäßrige Lösung des Chlorhydrats gibt auf Zusatz von Kaliumbichromat und Salzsäure eine Purpurviolett-färbung, die beim Erwärmen in braungelb umschlägt.

Seine Lösung liefert mit Natriumnitrit eine gelbliche Emulsion, die bald erstarrt, aus wenig Alkohol in glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen vom Schmp. 69—70° anschießt, die Liebermannsche Reaktion zeigt und das Nitrosoderivat der Tetrahydrobase,  $C_{10}H_{12}N.NO$ , darstellt:

0.1515 g Sbst.: 0.8813 g CO<sub>2</sub>, 0.0971 g H<sub>2</sub>O. — 0.1112 g Sbst.: 15.9 ccm N (20°, 760 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N.NO. Ber. C 68.19, H 6.82, N 15.92.  
Gef. » 68.63, » 7.12, » 16.43.

In den essigester-alkoholischen Mutterlaugen der salzsauren Tetrahydrobase ist auch



enthalten, das zuerst von v. Jakubowski<sup>1)</sup> dargestellt worden ist. Um es zu isolieren, löst man den nach dem Verjagen des Lösungsmittels verbliebenen Rückstand (2 g) in Wasser, fügt Natriumnitrit und etwas Salzsäure zur Fällung der Nitrosoverbindung der Tetrahydrobase hinzu, filtriert und bläst aus dem Filtrat nach Zusatz von Kali das Methyl-chinolin mit Dampf ab, solange eine Probe mit Pikrinsäure eine Fällung gibt. Die mit Salzsäure eingedampften Destillate hinterlassen an krystallinischem Chlorhydrat nur etwa 1.1 g.

Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die Lösung der Dichlorbase (1.2 g) in 12 ccm rauchender Salzsäure mit Zinnschwamm nicht erwärmt, sondern in der Kälte über Nacht stehen gelassen. Alsdann fällte man das Zinn durch Zinkblech, schied aus dem Filtrat die Tetrahydrobase mit Natriumnitrit ab und isolierte das Methyl-chinolin wie zuvor. Die Ausbeute betrug etwa 50 % der Theorie.

Der Siedepunkt der Base ergab sich zu 263—264° unter 753, bzw. 264—265° unter 765 mm Druck. v. Jakubowski gibt 253—255° unter 735 mm Druck an.

Das Pikrat, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, schmilzt bei 218—219° am kurzen Normalthermometer. Nach v. Jakubowski erweicht es bei 200° und schmilzt bei 210—213°.

0.1507 g Sbst.: 0.2850 g CO<sub>2</sub>, 0.0459 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 51.60, H 3.23.  
Gef. » 51.57, » 3.39.

Das Jodmethylat, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N(CH<sub>3</sub>)J, scheidet sich aus der ätherischen Lösung der Komponenten in citronengelben Nadeln und Platten ab, sintert bei ca. 193° und schmilzt bei 197°. v. Jakubowski gibt 105° an, offenbar liegt ein Druckfehler vor.

0.2580 g Sbst.: 0.2102 g AgJ.  
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>NJ. Ber. J 43.94. Gef. J 44.03.

Das 5-Methyl-chinolin kann übrigens auch direkt aus dem 5-Methyl-2.4-dioxy-chinolin (1 g) (s. w. o.) gewonnen werden, und zwar

<sup>1)</sup> B. 43, 3030 [1910].

durch Destillation über glühenden Zinkstaub (20 g). Doch ist die Ausbeute nur gering (etwa 0.2 g Öl).

### A n h a n g.

Über die noch fehlenden Nitro- und Amino-tolunitrile.

#### I. Nitro-tolunitril, $C_6H_3(CH_3)^1(CN)^2(NO_2)^3$ ,

soll nach Max Mayer<sup>1)</sup> aus dem Nitro-toluidin,  $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^2(NO_2)^3$ , vom Schmp. 128° nach dem Sandmeyerschen Verfahren als eine bei 113—115° schmelzende Substanz erhalten werden. Wir haben den betreffenden Versuch wiederholt, in der Absicht, die zugehörige Säure zu erhalten, weil diese bei 151°, also bei derselben Temperatur wie die oben beschriebene isomere  $C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^2(NO_2)^3$  schmelzen soll.

Wir nahmen die Umwandlung des Nitro-toluidins vom Schmp. 128° in das Nitril genau in derselben Weise vor, wie sie eben für das Nitro-toluidin vom Schmp. 97° beschrieben worden ist. Auch hier erhielten wir ein ockergelbes, kupferhaltiges, breiiges Produkt; ihm konnte jedoch das Nitril nicht durch siedenden Alkohol entzogen werden, wohl aber führte die Erwärmung mit Salpetersäure oder auch mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat zum Ziel, wodurch die unlöslichen Kupferverbindungen zerstört und das Kupfer gelöst wurde, während das Nitril zum Teil ungelöst blieb und beim Verdünnen und Erkalten ausfiel. Das so gewonnene Nitril — Ausbeute etwa 50 % des angewandten Amins — sublimiert in farblosen Blättchen bereits auf dem Wasserbade, bildet, mit Wasserdampf destilliert, eine schwach gelbliche Krystallmasse und schmilzt nicht, wie M. Mayer angibt, bei 113—115°, sondern bei 100°.

0.1572 g Sbst.: 0.3385 g  $CO_2$ , 0.0528 g  $H_2O$ .

$C_6H_5N_2O_2$ . Ber. C 59.27, H 3.70.

Gef. » 58.70, » 3.73.

Durch dreistündiges Kochen mit Salzsäure wird das Nitril nur teilweise verseift, schneller, d. h. in 1½ Stunden, wenn man es mit je fünf Teilen rauchender Salzsäure und Eisessig auf etwa 165° (Cummoldampf) erhitzt. Die gewonnene Nitrosäure zeigte den Schmp. 152—153°, schmolz also nur einen Grad höher als die oben beschriebene Säure ( $CH_3:CO_2H:NO_2 = 1:2:3$ ); ein Gemisch beider erweichte bei 125° und war bei 135° völlig klar.

M. Mayers Angabe, das Nitronitril ( $CH_3:CN:NO_2 = 1:2:5$ ) lasse sich infolge sterischer Behinderung nicht zum entsprechenden

#### II. Amino-tolunitril, $C_6H_3(CH_3)^1(CN)^2(NH_2)^3$ ,

reduzieren, ist irrtümlich. Die Reaktion tritt vielmehr mit größter

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 92, 147 [1915].

Leichtigkeit ein, wenn man 3 g Nitro-nitril mit 15 g rauchender Salzsäure und 15 g krystallisiertem Zinnchlorür auf dem Wasserbade erwärmt, bis ein gleichmäßiger Brei entstanden ist; er wird nach dem Erkalten abgesogen, in Wasser gelöst, mit überschüssigem Kali versetzt und ausgeäthert. Beim Verdunsten hinterläßt der Äther ein schnell erstarrendes Öl, das aus Alkohol in rhomboeder-ähnlichen Krystallen anschießt (2 g), auch aus viel heißem Wasser umkrystallisiert werden kann, bei 90° schmilzt und der Analyse zufolge besteht aus:

Amino-tolunitril,  $C_6H_3(CH_3)^1(CN)^2(NH_2)^5$ .

0.1840 g Subst.: 0.3550 g  $CO_2$ , 0.0739 g  $H_2O$ .

$C_6H_5N_2$ . Ber. C 72.73, H 6.06.

Gef. > 72.24, > 6.13.

III. Amino-tolunitril,  $C_6H_2(CH_3)^1(CN)^3(NH_2)^6$ ,

ist zwar nach Beilstein und Kreuzler aus dem entsprechenden Nitro-tolunitril durch Reduktion mit Schwefelammonium nicht zu gewinnen, doch liegt der Mißerfolg nicht, wie Mayer annimmt, an der *para*-Stellung von  $NO_2:CN$ , sondern am Reduktionsmittel.

Wir bereiteten uns das in Rede stehende Nitro-tolunitril,  $CH_3:CN:NO_2 = 1:3:6$ , aus dem Nitro-toluidin,  $CH_3:NH_2:NO_2 = 1:3:6^1$ ), nach dem Sandmeyerschen Verfahren, wobei wir genau die weiter oben gegebenen Bedingungen für die Gewinnung des Nitro-tolunitrils,  $CH_3:CN:NO_2 = 1:2:3$ , innehielten. Das kupferhaltige Rohprodukt wurde wieder mit Salpetersäure gereinigt. Ausbeute 1.7 g aus 7 g Nitrobase.

Beim Eintragen des Nitro-nitrils vom Schmp. 80° in eine Lösung von 8 g krystallisiertem Zinnchlorür in 9 ccm rauchender Salzsäure entstand unter freiwilliger Erwärmung eine Lösung, die zu Krystallen gestand. Sie wurden abgesogen, in Wasser gelöst und mit Kali versetzt. Die Fällung schoß aus heißem Wasser in langen, farblosen Nadeln an, die bei 95° schmolzen und sich durch die Analyse als das erwartete Amino-nitril erwiesen.

0.1454 g Subst.: 0.3867 g  $CO_2$ , 0.0893 g  $H_2O$ .

$C_6H_5N_2$ . Ber. C 72.73, H 6.06.

Gef. > 72.52, > 6.41.

IV. Nitro-tolunitril,  $C_6H_2(CH_3)^1(CN)^3(NO_2)^5$ .

4 g Nitro-toluylsäure,  $C_6H_3(CH_3)^1(CO_2H)^3(NO_2)^5$ , vom Schmp. 174°<sup>2)</sup> werden mit 40 ccm Thionylchlorid gekocht, die nach etwa

<sup>1)</sup> E. Nölting und L. Stöcklin, B. 24, 564 [1891].

<sup>2)</sup> Zur Darstellung derselben aus 5-Nitro-1.3-xylol wird Salpetersäure von der Dichte 1.30—1.35 (nicht, wie dies B. 42, 433 [1909] irrthümlicherweise angegeben ist, eine solche von der Dichte 1.16) benutzt.

einer Stunde entstandene Lösung vom überschüssigen Chlorid im Vakuum befreit und das hinterbliebene Nitro-toluylchlorid — eine unter 100° schmelzende Krystallmasse — in Äther gelöst und mit Ammoniakgas behandelt; der Krystallbrei stellt nach dem Auswaschen mit Wasser:

Nitro-toluylsäure-amid,  $C_6H_5(CH_3)^1(CO.NH_2)^2(NO_2)^3$ ,  
dar, welches aus viel heißem Wasser in gekrümmten Nadelchen vom Schmp. 164—165° anschießt und leicht von heißem Alkohol, sehr wenig von kaltem Äther gelöst wird (3.3 g).

Zur Überführung in

Nitro-tolunitril,  $C_6H_5(CH_3)^1(CN)^2(NO_2)^3$ ,  
kocht man es mit 7 ccm Thionylchlorid bis zur Lösung (etwa 3 Stunden), gießt sie auf Eis und destilliert mit Dampf, wobei das Nitril als bald erstarrende Emulsion übergeht. Es schießt aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 104—105° an.

0.1610 g Sbst.: 0.3478 g  $CO_2$ , 0.0567 g  $H_2O$ .

$C_8H_6N_2O_2$ . Ber. C 59.27, H 3.70.

Gef. » 58.91, » 3.91.

V. Amino-tolunitril,  $C_6H_5(CH_3)^1(CN)^2(NH_2)^3$ ,

scheidet sich aus, wenn das vorige Nitro-nitril (1 g) allmählich in eine heiße Lösung von 5 g krystallisiertem Zinnchlorür und 5 ccm rauchender Salzsäure eingetragen wird, als Zinnsalz in langen Nadeln. Die daraus frei gemachte Base krystallisiert aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 75° und löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Ligroin.  
0.0740 g Sbst.: 13.6 ccm N (15°, 771 mm).

$C_8H_8N_2$ . Ber. N 21.21. Gef. N 21.87.

Sein Chlorhydrat löst sich unzersetzt in Wasser und verflüchtigt sich langsam schon bei 100°.

VI. Amino-tolunitril,  $C_6H_5(CH_3)^1(NH_2)^2(CN)^3$ .

Man verwandelt 10 g Nitro-toluylsäure,  $C_6H_5(CH_3)^1(NO_2)^2(CO_2H)^3$ , vom Schmp. 219—220° durch 5—6-stündiges Kochen mit 25 ccm Thionylchlorid in das entsprechende Chlorid, dies in benzolischer Lösung durch Ammoniak ins entsprechende Amid (Schmp. 192°) und letzteres durch zweistündiges Kochen mit Thionylchlorid in das Nitro-nitril,  $C_6H_5(CH_3)^1(NO_2)^2(CN)^3$ , vom Schmp. 84°<sup>1)</sup>.

Die Reduktion zum entsprechenden Amin gelingt mit Jodwasserstoff ebenso wenig wie mit Schwefelammonium, führt vielmehr in beiden Fällen zum Amino-säure-amid,  $C_6H_5(CH_3)^1(NH_2)^2(CO.NH_2)^3$ , vom Schmp. 149°. Dagegen kommt man zum Ziel, wenn das Nitril (1 g) allmählich in einer heißen Lösung von 5 g Zinnchlorür in 5 ccm rauchender Salzsäure unter Umschütteln gelöst wird. Die warm ge-

<sup>1)</sup> V. Jürgens, B. 40, 4411 [1907].

wordene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zum Krystallbrei, den man absaugt. Aus ihm scheidet sich die Base schon durch Wasser zum Teil, durch Alkali völlig aus. Mit Dampf geht sie als Emulsion über und erstarrt beim Abkühlen zu einer Krystallmasse vom Schmp. 39°. 0.1030 g Sbst.: 18.8 ccm N (17°, 770 mm).

$C_8H_9N_2$ . Ber. N 21.21. Gef. N 21.52.

Zum Schluß sei eine Übersicht über die Schmelzpunkte sämtlicher Nitro- und Amino-tolunitrile bezw. -toluylsäuren gegeben, in welcher die der vorliegenden Untersuchung entnommenen Angaben kursiv gedruckt sind:

Schmelzpunkte der Nitro- bezw. Amino-tolunitrile.

X = NO <sub>2</sub>	109—110°	105—106°	100°	69.5°	84°
X = NH <sub>2</sub>	127—128°	88°	90°	95—96°	39°
X = NO <sub>2</sub>	93—94°	104—105°	80°	107°	100°
X = NH <sub>2</sub>	63°	75°	95°	81—82°	94°

Schmelzpunkte der Nitro- bezw. Amino-toluylsäuren.

X = NO <sub>2</sub>	151—152°	179°	152—153°	184—185°	219—220°
X = NH <sub>2</sub>	125—126°	196°	165°	191°	172°
X = NO <sub>2</sub>	134°	174°	215—216°	189—190°	164—165°
X = NH <sub>2</sub>	175°	183°	169°	164—165°	177°