

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

89. Fresenius, C. Remigius. Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. Lfrg. 7. (Schluss.) Braunschweig 1887.

Der Vorsitzende:  
H. Landolt.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

## Mittheilungen.

### 478. L. M. Norton und W. D. Livermore: Ueber die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf substituirte Amidoverbindungen.

(Eingegangen am 27. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Vor zwei Jahren<sup>1)</sup> beschrieb der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. W. Allen die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf substituirte Anilide und zeigte, dass sehr verdünnte Salpetersäure zwei oder drei Nitrogruppen in diese Verbindungen einführt unter gleichzeitiger Elimination des Säureradicals. So wurde durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure, welche 5 pCt. Salpetersäure enthielt, auf Methylacetanilid Dinitromethylanilin erhalten.

Wir beabsichtigen im Folgenden der Gesellschaft über einige weitere Versuche, betreffend die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf die substituirten aromatischen Amidoverbindungen, Mittheilung zu machen. Bei unseren Versuchen wurden die Verbindungen mit Säure, welche 5—12 pCt. Salpetersäure enthielt, in Kolben am Rückflusskühler gekocht. Die Zeit, welche erforderlich ist, um auf diese Weise Nitrogruppen in die Toluide einzuführen, ist etwas länger als bei Anwendung von Aniliden und wird bei Besprechung jeder einzelnen in Reaction gezogenen Substanz erwähnt werden.

### Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methylacetparatoluid.

Das Methylparatoluidin wurde nach der Methode von Reinhardt und Städel<sup>2)</sup> aus dem Hydrobromat dargestellt und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in das Toluid übergeführt, nachdem das unveränderte Paratoluidin durch Kochen mit Eisessig und Destillation abgetrennt war. Methylparatoluidin wird

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1997.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 29.

durch fortgesetztes Kochen mit Eisessig nur äusserst schwierig in die Acetylverbindung übergeführt. Das Acetylderivat, welches durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Methylparatoluidin erhalten war, wurde durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt und zeigte die Eigenschaften, welche ihm von Thomsen<sup>1)</sup>, sowie von Claus und Steinberg<sup>2)</sup> zugeschrieben worden sind. Acetparatoluid ist ganz unlöslich selbst in heissem Ligroïn, während Acetmethylparatoluid sich reichlich in heissem Ligroïn löst.

Durch 2—3ständiges Kochen mit Salpetersäure, welche 5 pCt. Salpetersäure enthält, oder 1—2ständiges Kochen mit einer 10 pCt. Salpetersäure enthaltenden Säure wird Acetmethylparatoluid in eine Nitroverbindung übergeführt, welche sich ölig abscheidet und beim Erkalten erstarrt. Diese Substanz wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und schmolz dann constant bei 129—130°. Die Analyse ergab:

|   | Gefunden | Berechnet<br>für Trinitromethylparatoluidin |
|---|----------|---|
| C | 37.62    | 37.50 pCt.                                  |
| H | 3.09     | 3.12 „                                      |
| N | 22.31    | 21.87 „                                     |

Die Verbindung ist daher ein Trinitroderivat des Methylparatoluidins. Behufs Bestimmung der Stellung der Nitrogruppen wurde das Trinitroproduct durch mehrständiges Kochen mit 4procentiger Kalilauge in ein Parakresolderivat umgewandelt. Es wurde dabei Methyamin abgespalten. Das Kresolderivat wurde durch Salzsäure niedergeschlagen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es schmolz constant bei 82—83°. Die Analyse ergab:

|   | Gefunden | Ber. für Dinitrokresol |
|---|----------|------------------------|
| N | 14.37    | 14.14 pCt.             |

Das auf diese Weise dargestellte Dinitrokresol scheint identisch zu sein mit dem von Martius<sup>3)</sup> und Anderen beschriebenen, welches bei 83.5° schmilzt. Die Stellung der substituierenden Gruppen ist  $\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{OH} : \text{NO}_2 = 1 : 3 : 4 : 5$ . Die Bildung eines Dinitrokresols bei der Einwirkung von Kalihydrat auf unser Trinitromethylparatoluidin macht es sehr wahrscheinlich, dass letzteres ein Dinitronitramin ist, von der Constitution  $\text{CH}_3 : \text{NO}_2 : \text{N}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2) : \text{NO}_2 = 1 : 3 : 4 : 5$ . Demnach wäre es nicht unmöglich, dass die Kalilauge auch eine am Kern befindliche Nitrogruppe eliminire. P. van Romburgh<sup>4)</sup> erhielt bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1583.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 913.

<sup>3)</sup> Diese Berichte II, 207.

<sup>4)</sup> Rec. d. tr. chim. d. Pays-Bas 1884, 392.

paratoluidin eine Verbindung vom Schmp.  $138^{\circ}$  und von derselben Zusammensetzung wie unser Trinitromethylparatoluidin, welche er Dinitroparakresylmethylnitramin nennt. Diese Verbindung liefert beim Behandeln mit Kalilauge gleichfalls das Dinitroparakresol vom Schmp.  $82-83^{\circ}$ . Die Verbindung, welche wir erhielten, gleicht in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr der von Romburgh dargestellten Substanz, doch waren wir nicht im Stande, ihren Schmelzpunkt über  $130^{\circ}$  zu erhöhen<sup>1)</sup>. Wir betrachten daher die Identität dieser Verbindungen als nicht vollständig festgestellt.

#### Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methylpropionylparatoluid.

Das Methylpropionylparatoluid wurde dargestellt durch Kochen von Methylparatoluidin mit Propionsäureanhydrid.

Das Reactionsproduct lieferte bei der fractionirten Destillation eine Portion vom Sdp.  $266-269^{\circ}$ , welche aus Methylpropionylparatoluid bestand.

|   | Gefunden | Berechnet<br>für Methylpropionylparatoluid |
|---|----------|--|
| C | 73.87    | 74.57 pCt.                                 |
| H | 9.29     | 8.47 „                                     |
| N | 8.40     | 7.91 „                                     |

Die Substanz ist eine Flüssigkeit<sup>2)</sup>. Sie wurde in derselben Weise wie die entsprechende Acetylverbindung der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure unterworfen. Das Reactionsproduct wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und schmolz dann constant bei  $129-130^{\circ}$ . Die Analyse zeigte, dass ein Trinitromethylparatoluidin vorlag.

|   | Gefunden | Berechnet<br>für Trinitromethylparatoluidin |
|---|----------|---|
| N | 21.97    | 21.87 pCt.                                  |

Die Verbindung ist identisch mit derjenigen, welche wir durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methylacetparatoluid erhielten.

<sup>1)</sup> Es zeigte sich, dass die Nitroverbindungen, welche durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf substituirte Amidoverbindungen dargestellt sind, sich weit schwieriger reinigen lassen, als die mit starker Salpetersäure erhaltenen Körper. Dies mag die Ursache der Verschiedenheit in den von Romburgh und von uns beobachteten Schmelzpunkten sein.

<sup>2)</sup> Propionylparatoluid ist eine weisse Krystallmasse vom Schmp.  $123^{\circ}$ . Stickstoff gefunden 8.50, berechnet 8.58 pCt.

### Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Aethylacetparatoluidin.

Das Aethylparatoluidin wurde nach der Methode von Reinhardt und Städel<sup>1)</sup> dargestellt. Das auf diese Weise erhaltene unreine Aethyltoluidin wurde eine Stunde lang mit Essigsäureanhydrid gekocht und dann fractionirt. Das Aethylacetparatoluid siedet bei etwa 258° und kann nicht zum Erstarren gebracht werden. Die Substanz wurde zwei Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure gekocht, welche 10 pCt. Salpetersäure enthielt. Beim Abkühlen schied sich eine halb feste Masse aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde und dann schliesslich bei 106° constant schmolz. Die Analyse ergab:

|   | Gefunden | Berechnet<br>für Trinitroäthylparatoluidin |
|---|----------|--|
| C | 40.06    | 40.00 pCt.                                 |
| H | 3.40     | 4.70 „                                     |
| N | 21.29    | 20.74 „                                    |

Die Trinitroverbindung krystallisirt in schönen gelben Nadeln. Sie wurde durch Kochen mit zweiprocentiger Kalilauge in ein Parakresolderivat verwandelt. Beim Ansäuern wurde ein Dinitrokresol vom Schmelzpunkt 82° erhalten, welches identisch ist mit dem aus Trinitromethylparatoluidin erhaltenen Körper. Romburgh<sup>2)</sup> stellte aus Diäthylparatoluidin mit starker Salpetersäure ein Dinitroäthyl-nitramin vom Schmelzpunkt 116° dar, welches bei der Einwirkung von kaustischem Kali das Dinitrokresol von Martius lieferte. Wir haben diese Versuche mit demselben Erfolge wiederholt. Wir sind geneigt unsere Verbindung als identisch mit der von Romburgh anzusehen und ihr die folgende Constitution beizulegen:  $\text{CH}_3:\text{NO}_2:\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_2):\text{NO}_2 = 1:3:4:5$ .

### Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Aethylpropionylparatoluid.

Das unreine Aethyltoluidin, dargestellt nach der Methode von Reinhardt und Städel, wurde mit einem Ueberschuss von Propionylchlorid gekocht und fractionirt. Es wurde eine bei 268—271° siedende Flüssigkeit abgetrennt, welche sich bei der Analyse als Aethylpropionylparatoluid erwies. Diese Substanz wurde zwei Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure gekocht, welche 10 pCt. Salpetersäure enthielt, und das Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether und schliesslich aus einem Gemisch von Essigsäure und

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Rec. d. tr. chim. d. Pays-Bas 1884, 392.

Alkohol gereinigt. Sie krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei  $106^{\circ}$  schmelzen. Diese Verbindung ist identisch mit dem Dinitro-äthylparakresylnitramin, welches aus der entsprechenden Acetylverbindung erhalten wurde.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methylacet-naphtalid.

Methylacet- $\alpha$ -naphtalid wurde zuerst von Landshoff<sup>1)</sup> dargestellt. Wir bereiteten diese Verbindung aus dem gewöhnlichen Acetnaphtalid mittelst der Hepp'schen Reaction.<sup>2)</sup> Das Acetnaphtalid wurde in Xylol gelöst mit einem geringen Ueberschuss von Natrium und Methyljodid behandelt, das Product destillirt und die Masse durch Krystallisation aus Petroleumäther gereinigt. Wir fanden den Schmelzpunkt der Verbindung zu  $95^{\circ}$ , also etwa  $4^{\circ}$  höher als er von Landshoff beobachtet wurde. Das Methylacetnaphtalid wurde zwei Stunden lang mit Salpetersäure gekocht, welche 10 pCt. Salpetersäure enthielt. Das Reactionsproduct ist ein dunkles Oel, welches gelegentlich beim Stehen fest wird.

Die Substanz kann durch Auflösen in Methylalkohol und Fällen durch Hinzufügen von Wasser oder durch wiederholte Krystallisation aus einem Gemisch von gleichen Theilen Methyl- und Aethylalkohol gereinigt werden. Auf diese Weise erhält man kleine, gelbe Krystalle vom constanten Schmelzpunkt  $157.5^{\circ}$ . Die Analyse derselben ergab die folgenden Resultate:

|   | Gefunden | Ber. für Trinitromethylnaphtylamin |
|---|----------|------------------------------------|
| C | 45.38    | 45.25 pCt.                         |
| H | 3.39     | 2.74 »                             |
| N | 19.53    | 19.24 »                            |

Die Verbindung ist offenbar ein Trinitroderivat des Methyl- $\alpha$ -naphtylamins. Um einige Kenntniss über die Stellung der Nitrogruppen zu gewinnen, haben wir die Substanz durch Kochen mit 4procentiger Kalilauge in ein Naphtolderivat übergeführt. Beim Ansäuern fiel die gesuchte Verbindung aus, welche nach dem Reinigen constant bei  $138^{\circ}$  schmolz. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

|   | Gefunden | Ber. für Dinitronaphtol |
|---|----------|-------------------------|
| N | 12.22    | 11.96 pCt.              |

Diese Verbindung stellt das gewöhnliche Dinitro- $\alpha$ -naphtol dar, welches unter dem Namen Martiusgelb bekannt ist. Dieser Verlauf der Einwirkung der Kalilauge macht es höchst wahrscheinlich,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 643.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 327.

dass eine der Nitrogruppen im Trinitromethylnaphtylamin an den Stickstoff der Amidogruppe gebunden und dass die Verbindung ein Dinitro- $\alpha$ -naphtylnitramin ist.

#### Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methylformanilid.

Methylformanilid<sup>1)</sup> wurde dargestellt durch Behandeln von Natriumformanilid mit Jodmethyl. Es siedet bei etwa 250° und schmilzt nach dem Erstarrenlassen in einer Kältemischung bei + 12.5°. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| N | 10.08     | 10.37 pCt. |

30 Minuten langes Kochen mit 12 $\frac{1}{2}$ procentiger Salpetersäure verwandelte die Verbindung in eine gelbe krystallinische Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure und Alkohol bei 174.5° schmolz. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

|   | Gefunden | Ber. für Dinitromethylanilin |
|---|----------|------------------------------|
| N | 21.49    | 21.32 pCt.                   |

Da ein gut bekanntes Dinitromethylanilin bei 176° schmilzt, so sahen wir die Identität unserer Verbindung mit diesem Körper als festgestellt an.

#### Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Methyloxanilid.

Methyloxanilid wurde nach der von Gerhardt<sup>2)</sup> für die Darstellung von Oxanilid empfohlenen Methode gewonnen. Methylanilin wurde mit einer kleinen Menge Alkohol gemischt und dann eine concentrirte Lösung von Oxalsäure in Alkohol zugesetzt. Das ausfallende Methylanilinoxalat wurde abgetrennt, gepresst und so lange auf 160—180° erhitzt, bis kein Gas mehr entwich. Die Substanz wurde fractionirt und eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 249—251° erhalten, welche aus dem gesuchten Methyloxanilid bestand. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

|   | Gefunden | Ber. für Methyloxanilid |
|---|----------|-------------------------|
| N | 10.62    | 10.45 pCt.              |

Da Methylformanilid den gleichen Siedepunkt besitzt, so wurde die Substanz auf die Oxalylgruppe geprüft, deren Anwesenheit sich herausstellte. Die Verbindung wurde zwei Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure gekocht, welche 10 pCt. Salpetersäure enthielt.

<sup>1)</sup> Diese Arbeit führte Hr. E. J. Foss aus.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 60, 308.

Beim Abkühlen schied sich eine braune krystallinische Masse aus. Diese Substanz wurde durch wiederholte Krystallisation aus Essigäther gereinigt und schmolz dann bei 176—177°. Die Analyse zeigte, dass Dinitromethylanilin vorlag. Bei der Umwandlung in das entsprechende Phenol mittelst Kalilauge, lieferte dasselbe ein Dinitrophenol vom Schmp. 113—114° und der Constitution  $\text{OH}:\text{NO}_2:\text{NO}_2 = 1:2:4$ . Mertens<sup>1)</sup> hat kürzlich ein Trinitromethylanilin erhalten bei der Einwirkung eines Gemisches von 100 Theilen Salpetersäure mit 50 Theilen Wasser auf Methylanilin. Es zeigte sich, dass Salpetersäure von der Stärke, wie wir sie bei obigen Versuchen anwandten, keine Einwirkung auf Acetparatoluid und Dimethylacetamid hat.

Technologisches Institut, Boston.

#### 479. Ira Remsen: Ueber die Sulfinide.

(Eingegangen am 13. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mittheilung von C. Fahlberg und R. List »Ueber die Aether des Benzoësäuresulfinids und der o-Sulfaminbenzoësäure« in No. 9 der Berichte, die mir eben in die Hände gekommen ist, veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen: Seit einiger Zeit habe ich mich in Gemeinschaft mit mehreren meiner Schüler mit der Untersuchung der Sulfinide beschäftigt, und habe die Resultate von Zeit zu Zeit in dem »American Chemical Journal« veröffentlicht<sup>2)</sup>. Im vorigen Jahre<sup>3)</sup> am Schluss einer Abhandlung über Benzoësäuresulfinid haben Palmer und ich gesagt: »Die Aether des Sulfinids werden gegenwärtig von Hrn. Brackett untersucht und die Resultate werden im nächsten Jahre veröffentlicht.« Seitdem hat Hr. Brackett diese Untersuchung fortgesetzt. Andere Untersuchungen über die Sulfinide werden auch unternommen. Diese Untersuchungen werden selbstverständlich fortgesetzt.

Da es scheint, als ob ein Missverständniss in einigen Kreisen existirt in Betreff der Entdeckung des Benzoësäuresulfinids (sogen. Saccharin), erlaube ich mir folgende Erklärung zu geben: Dieser

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2123.

<sup>2)</sup> Cf. American Chemical Journal I, 426; V, 106; VI, 260; VIII, 223, 227, 229.

<sup>3)</sup> Ibid. 227.