

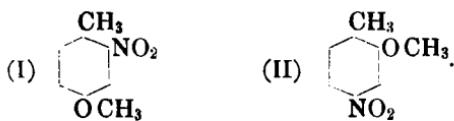
343. F. Kaufler und F. Wenzel: Ueber den orientirenden Einfluss der Methoxylgruppe bei der Nitrirung.

(Eingegangen am 29. Juni 1901.)

Bekanntlich dirigirt eine bereits im Benzolkern befindliche Nitrogruppe eine neu eintretende fast ausschliesslich in die Meta-Stellung, während Ortho- und Para-Producte nur in ganz untergeordneter Menge entstehen. Die Hydroxylgruppe dagegen orientirt im Wesentlichen nach der Ortho- und Para-Stellung. Ist nun in einem Molekile eine Hydroxyl- und eine Nitro-Gruppe vorhanden, so werden beide auf eine hinzukommende Nitrogruppe ihren Einfluss geltend machen. In den Ortho- und Para-Nitrophenolen werden sie sich in ihrer Wirkung verstärken und die Wirkung noch wesentlich erleichtern, bei den Metanitrophenolen aber wirken sie in entgegengesetztem Sinne, und es überwiegt der Einfluss der Hydroxylgruppe jenen der Nitrogruppe, sodass trotz des sonst bemerkbaren Widerstandes gegen die Bildung von Orthodinitroderivaten die Substitution in Ortho- und Para-Stellung zum Hydroxyl, also in Ortho- oder Para-Stellung zur Nitrogruppe erfolgt.

Den selben Einfluss, den die Hydroxylgruppe hat, konnten wir auch für die Methoxylgruppe nachweisen, indem bei der Nitrirung von Nitrokresoläthern, welche die Nitrogruppe in der Metastellung zur Methoxylgruppe enthielten, in fast quantitativer Ausbeute Nitrokörper erzielt wurden, bei denen nachgewiesenermassen der Eintritt einer neuen Nitrogruppe in Orthostellung zu einer bereits vorhandenen erfolgte.

Der eine Fall, in welchem dies constatirt wurde, war die Nitrirung des *o*-Nitro-*p*-kresolmethyläthers (I), der zweite jene des *p*-Nitro-*o*-kresolmethyläthers (II),



Nitrirung des *o*-Nitro-*p*-Kresolmethyläthers.

Die Darstellung des Aethers geschah durch Diazotirung des *o*-Nitro-*p*-Toluidins und darauf folgende Methylierung des erhaltenen Kresols mit Jodmethyl und Kali. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Wasserdampf destillirt.

Die Nitrirung musste unter gewissen Vorsichtsmaassregeln vorgenommen werden, da einerseits bei unvollständiger Nitrirung Mono- und Dinitro-Derivat schwer zu trennen sind und andererseits bei zu energischer Einwirkung in einem Theile der Substanz die Methoxylgruppe verseift wird.

Eine nahezu 80-prozentige Ausbeute an Dinitrokresolmethyläther wurde erhalten, als eine Lösung von 10 g Nitrokresolmethyläther in 50 ccm Eisessig mit einem Gemisch von 30 g rauchender Salpetersäure und 50 g Eisessig versetzt und unter Kühlung langsam 30 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt wurden. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure wurden gelbliche Blättchen, aus Methylalkohol weisse Nadeln vom gleichen Schmp. 126—128° erhalten. Dieselben sind in Aether, Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser dagegen nicht löslich.

0.2210 g Sbst.: 24.7 ccm N (13°, 753 mm). — 0.2440 g Sbst.: 28.0 ccm N (14°, 743 mm). — 0.2205 g Sbst. (Zeisel): 0.2495 g AgJ.

$C_8H_8O_5N_2$. Ber. N 13.21, OCH_3 14.62.
Gef. » 13.28, 13.40, » 14.92.

Durch Reduction des Dinitrokresolmethyläthers mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen der Lösung durch Schwefelwasserstoff und Abdestilliren derselben wurde das Chlorhydrat des entsprechenden Diamidokörpers erhalten, welches aus der concentrirten, wässrigen Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Form rein weisser Krystallkörner abgeschieden werden konnte. Aus dem Chlorhydrat wurde die Base durch Kali in Freiheit gesetzt und in Aether aufgenommen, welcher dieselbe nach dem Abdunsten in graugefärbten, strahligen Krystallen hinterliess. Zur Reinigung wurde der Diamido-parakresolmethyläther, welcher in Alkohol, Aether und Essigester leicht, in Wasser und Benzol wenig löslich ist, aus einem Gemisch von Aether und Benzol umkristallisiert und bildete so lange glänzende Prismen vom Schmp. 72—73°.

0.1717 g Sbst.: 27.6 ccm N (18°, 748 mm).

$C_8H_{12}ON_2$. Ber. N 18.42. Gef. N 18.65.

Diesen Diamidokörper haben wir ursprünglich als Metadiamin aufgefasst und haben versucht, mit Hinblick auf den leichten Austausch der Amidogruppen gegen Hydroxyl beim 3,5-Diamidoanisol¹⁾, durch Kochen mit Wasser die analoge Reaction auch hier auszuführen. Durch das Versagen derselben wurden wir veranlasst, die Metastellung der Amidogruppen in Zweifel zu ziehen. Ein resultatlos verlaufener Oxydationsversuch mit Eisenchlorid machte ferner die Parastellung unwahrscheinlich, sodass für den Diamido- resp. Dinitro-Körper als einzige mögliche Stellung

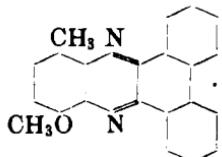


resultiert.

¹⁾ Monatshefte f. Chem. 21, 434 [1900].

Um einen directen Beweis für diese Configuration zu erbringen, haben wir die folgenden Derivate des Amidokörpers dargestellt, welche für die Orthodiamine charakteristisch sind.

p-Methoxytoluphenanthrazin,

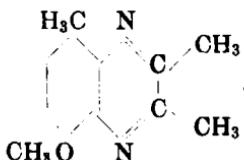


Dasselbe wurde dargestellt durch Vermischen einer heißen Lösung von 0.4 g Phenanthrenchinon in 5 ccm Eisessig mit einer Lösung von 0.3 g des Diamins in 2 ccm Alkohol. Es schied sich das Condensationsproduct sofort in Form feiner, glänzender Nadelchen ab, welche in Aether unlöslich, in Alkohol, Essigester und Benzol sehr schwer löslich waren und aus kochendem Eisessig umkristallisiert wurden. Sie zeigten hellgelbe Farbe und hatten den Schmp. 265—268°.

0.1895 g Sbst.: 14.1 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{22}H_{16}ON_2$. Ber. N 8.63. Gef. N 8.63.

α, β -Dimethyl-*p*-Methoxytoluchinoxalin,



Zu einer Lösung von 1 g Diamin in 10 ccm Alkohol wurden in der Kälte 0.6 g Diacetyl gegossen. Die Reaction trat sofort unter Erwärmung ein; doch fand keine Abscheidung eines Condensationsproductes statt. Dasselbe schied sich jedoch beim Eingießen in ca. 100 ccm Wasser als ein verfilztes Gewirre feiner, langer Nadeln so reichlich aus, dass alsbald die ganze Masse erstarrt war. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und wurde aus verdünntem Alkohol in dünnen, farblosen Nadeln erhalten, welche bei 125° schmelzen. Zur Entfernung des Krystallalkohols wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

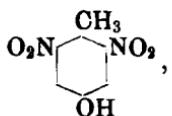
0.1696 g Sbst.: 0.4468 g CO_2 , 0.1015 g H_2O . — 0.2078 g Sbst.: 25.1 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{12}H_{14}ON_2$. Ber. C 71.22, H 6.98, N 13.88.

Gef. » 71.85, » 6.65, » 13.93.

Durch die Existenz der vorstehenden beiden Körper ist bewiesen, dass im Dinitro-*p*-Kresolmethyläther die beiden Nitrogruppen zu einander in Orthostellung stehen. Mit Hinblick auf die Entstehung

dieselben sind wir nunmehr auch veranlasst, anzunehmen, dass der Körper, den Knecht¹⁾ durch Einwirkung von überschüssiger salpetriger Säure auf das *o*-Nitro-*p*-Toluidin erhalten hat und dem er die Formel:



zuschreibt, ebenfalls ein *o*-Dinitrokörper ist, dessen Methyläther das von uns beschriebene Product darstellt.

Nitrirung des *p*-Nitro-*o*-kresolmethyläthers.

Dieser Körper, der von Noelting²⁾ bereits dargestellt wurde, jedoch in die Handbücher von Beilstein und Richter nicht Eingang gefunden hat, wurde auf folgendem Wege erhalten:

p-Nitro-*o*-toluidin wurde in der Siedehitze diazotirt und dann noch eine halbe Stunde gekocht. Das sich ausscheidende Gemisch von Nitrokresol und Nitroindazol wurde direct mit Jodmethyl und Kalium methylirt, worauf nach Zugabe von etwas Alkali durch Wasserdampfdestillation der Nitrokresolmethyläther sofort rein erhalten wurde. Er ist in Aether, Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich und weist nach dem Umkristallisiren aus Ligroin den Schmp. 73° auf, während Noelting 74° angibt.

0.2067 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 749 mm). — 0.1552 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2157 g AgJ.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 8.38, OCH_3 18.50.
Gef. » 8.51, » 18.34.

Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bleibt die Substanz unverändert. Bei der Nitrirung mit Salpeterschwefelsäure dagegen ergibt sich sofort ein Trinitroderivat, und zwar in fast quantitativer Ausbeute, wenn die Temperatur von 50—60° nicht überschritten wird. Das Rohproduct wurde zur Entfernung geringer Mengen des verseiften Körpers mit Kalilauge gewaschen und bildete bereits nach einmaligem Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol lange, weisse Nadeln vom richtigen Schmelzpunkte 111—112°. Es ist in verdünntem Alkohol und verdünnter Essigsäure in der Hitze leicht, in der Kälte aber wenig löslich. Beim Erhitzen mit Lauge spaltet es salpetrige Säure ab.

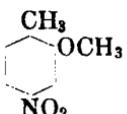
0.3412 g Sbst.: 47.7 ccm N (18°, 757 mm). — 0.2196 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1966 g AgJ. — 0.1937 g Sbst. (nach Zeisel): 0.1796 g AgJ.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. N 16.89, OCH_3 12.07.
Gef. » 16.40, » 11.91, 12.24.

¹⁾ Ann. d. Chem. 215, 90 [1882].

²⁾ Diese Berichte 23, 3638 [1890].

Dieser Trinitrokörper ist der Methyläther des von Noelting dargestellten Trinitro-*o*-kresols, was dadurch bewiesen wurde, dass das bei der Nitrirung von *p*-Nitro-*o*-kresol entstehende Trinitrokresol¹⁾ durch Behandeln seines Silbersalzes mit Jodmethyl in denselben Aether übergeführt wurde, wie er bei der Nitrirung von *p*-Nitro-*o*-kresolmethyläther entstand. Die Methoxylgruppe orientirt also auch hier im gleichen Sinne wie die Hydroxylgruppe, und ferner müssen, da unserem Ausgangskörper die Constitution



zukommt, von den drei Nitrogruppen des entstehenden Trinitrokresolmethyläthers mindestens zwei zu einander in Orthostellung stehen.

Aus den beiden vorgeführten Fällen nahezu quantitativer Bildung von *o*-Dinitrokörpern geht hervor, dass die dirigirende Wirkung des Phenolhydroxyls durch Aetherification nicht verändert wird, und dass Phenolhydroxyl auch in alkylirtem Zustande stärker dirigirend wirkt als die Nitrogruppe.

Wien. I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

344. E. Noelting, A. Braun und G. Thesmar:
Ueber Nitro- und Brom-Derivate der Xylidine.

(Eingegangen am 27. Juni 1901.)

Die Nitrirung der beiden Orthoxylidine wurde im Jahre 1891 von Noelting und Stoecklin²⁾ beschrieben. Aus jedem Xylidin wurden zwei Nitroderivate erhalten, welche der Para- bzw. Ortho-Reihe im Falle des *vic*-Orthoxylidins, der Ortho- bzw. Meta-Reihe im Falle des *as*-Orthoxylidins angehörten. Die Versuche waren damals mit nur sehr kleinen Mengen Material ausgeführt worden. Vor einiger Zeit sollten die Derivate des *vic*-Orthoxylidins in Bezug auf ihre Ueberführbarkeit in Indazole untersucht werden. Hierzu waren grössere Mengen derselben nothwendig. Es stellte sich nun heraus, dass bei der Nitrirung nicht nur zwei, sondern alle drei theoretisch möglichen Isomeren entstehen. Anschliessend hieran wurde auch die Nitrirung des *as*-Orthoxylidins in grösserem Maassstabe wiederholt,

¹⁾ Diese Berichte 17, 270 [1884].

²⁾ Diese Berichte 24, 567 [1891], Beilstein Handbuch, III. Aufl. Bd. II, S. 540 und 541.