

talen dasselbe tricyclische Radikal $C_{11}H_{16}$: und dem bicyclischen β -Santalol und β -Santalen dasselbe bicyclische Radikal $C_{11}H_{16}$: zu grunde liegen dürfte.

Zusammenfassende Resultate. Die vorliegende Arbeit hat ergeben:

1) daß die beiden Sesquiterpene α - und β -Santalen sowie die beiden Sesquiterpenalkohole α - und β -Santalol $C_{15}H_{24}O$ in ein und dasselbe tricyclische bzw. bicyclische System gehören;

2) daß demnach die Santalene und Santalole in ihrer Konstitution von dem tricyclischen System der Teresantalsäure zu trennen sind. Während das letztere in naher Beziehung zum Campher steht, stehen die ersteren Systeme wahrscheinlich in naher Beziehung zum Naphthalin;

3) die sich hiernach ergebende Konstitution des α - und β -Santalens wirft ein neues Licht auf die Konstitution der Sesquiterpene im allgemeinen, genau so wie die Konstitution der Santalole auf jene der Sesquiterpenalkohole und der damit im Zusammenhang stehenden Verbindungen.

Berlin, Anfang Juli 1907.

469. K. Brand und H. Zöller: Die partielle Reduktion des 2,6- und des 2,4-Dinitrotoluols auf elektrochemischem Wege.

[2. Mitteilung über die partielle Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege.]

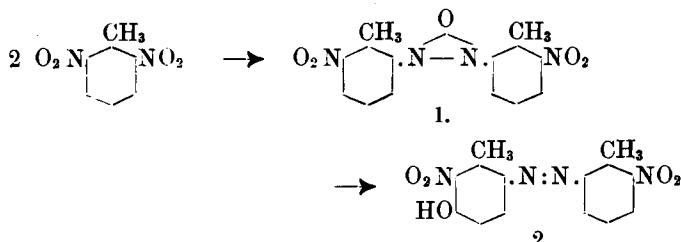
(Eingegangen am 8. Juli 1907.)

Vor einiger Zeit hat der eine¹⁾ von uns gezeigt, daß es unter bestimmten Bedingungen gelingt, das *m*-Dinitrobenzol auch auf elektrochemischem Wege partiell zu reduzieren. In Übereinstimmung mit dem Haberschen Reduktionsschema, dessen Gültigkeit bisher nur für Mononitroverbindungen sicher gestellt war, erhält man in schwach alkalischer Lösung bei der elektrochemischen Reduktion des *m*-Dinitrobenzols *m*-Dinitroazoxybenzol, in stark mineralsaurer Lösung unter Berücksichtigung der D. R.-P. Nr. 116942 und 117009 von Böhringer *m*-Nitranilin und in fast neutraler Lösung *m*-Nitrophenylhydroxylamin. In folgender Arbeit seien die Resultate mitgeteilt, welche wir bei der Reduktion des 2,6- und des 2,4-Dinitrotoluols gewonnen haben.

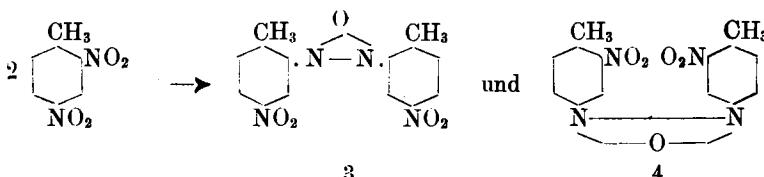
In schwach alkalischer Lösung geht das 2,6-Dinitrotoluol an einer Quecksilberkathode glatt in das 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxytoluol über,

¹⁾ Brand, diese Berichte 38, 4006 ff. [1905].

welches schon bei Wasserbadwärme von konzentrierter Schwefelsäure in das 2.2'-Dinitro-3-oxy-6.6'-azotoluol (2) übergeführt wird:



Weniger glatt gelingt die Reduktion des 2.4-Dinitrotoluols, die zu den beiden isomeren Dinitroazoxytoluolen führen kann:



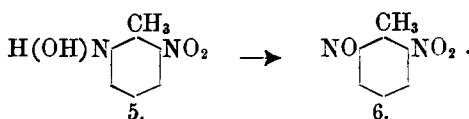
Wir gewannen nur das 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol (4), während Weyprecht¹⁾ bei der elektrochemischen Reduktion des 2.4-Dinitrotoluols in saurer Lösung das 4.4'-Dinitro-2.2'-azoxytoluol als Nebenprodukt erhielt. Da das 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol in Essigester leicht löslich ist, so scheidet es sich während der Elektrolyse nicht aus und fällt teilweise der Weiterreduktion anheim. Arbeitet man ohne Essigesterzusatz, mit Ammoniumacetat bzw. Ammoniumcarbonat an Stelle von Natriumacetat bzw. Soda, so enthält die Kathodenflüssigkeit nach Beendigung der Reduktion reichliche Mengen Nitrotolylhydroxylamin und Nitrotoluidin neben 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol, welch' letzteres sich infolgedessen nur schwer ausbringen läßt. Das 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol entsteht auch durch Kondensation des 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluols (12) mit 2-Nitro-4-nitrosotoluol, so daß seine Konstitution sicher der Formel 4 entspricht. Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure geht das 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol in eine oder mehrere Oxyazoverbindungen über, worüber später berichtet werden soll.

In stark salzsaurer Lösung unter Zusatz von CuCl_2 gibt 2.6-Dinitrotoluol bei der Reduktion 2-Amido-6-nitrotoluol, während das 2.4-Dinitrotoluol in das 4-Amido-2-nitrotoluol übergeht. Letzteres ist auffallend, da bei der rein chemischen Reduktion das

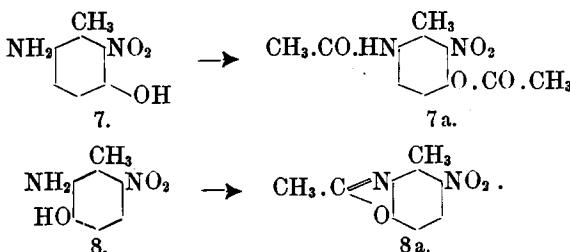
¹⁾ Weyprecht, Inaug.-Dissert., Gießen 1902.

2.4-Dinitrotoluol mit Zinnchlorür und Salzsäure nach Anschütz und Heusler¹⁾ in 2-Amido-4-nitrotoluol übergeführt wird.

In fast neutraler d. h. in schwach essigsaurer mit Natriumacetat versetzter Lösung liefert das 2.6-Dinitrotoluol bei der Reduktion 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol (5) in einer Ausbeute von 80 % an rohem und 50—60 % an reinem Material. Dieses gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder Jod in Gegenwart von Natriumacetat 2-Nitro-6-nitrosotoluol (6):



Mit 60-proz. Schwefelsäure einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, geht 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol in 2-Nitro-3-oxy-6-amidotoluol (7) über, dessen Schmelzpunkt wir im Gegensatz zu Cohen und Marshall²⁾, die ihn zu 190° angaben, bei 201° fanden. Bei dieser Umlagerung können zwei isomere Nitroamidokresole 7 und 8 entstehen, und so lag die Möglichkeit vor, daß wir eine dem Cohen-Marshall'schen Nitroamidokresol isomere Verbindung erhalten hatten. Um die Konstitution unserer Verbindung sicher zu stellen, acetylierten wir dieselben. Sie lieferte ein Diacetylprodukt 7a, wie dies die Formel 7 verlangt, während eine Verbindung der Formel 8 bei der Acetylierung ein Methylbenzoxazolderivat 8a geben sollte:



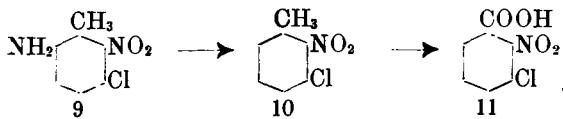
Demnach kommt unserem Nitroamidokresol vom Schmp. 201° die Formel 7 zu. Wahrscheinlich war das von Cohen und Marshall beschriebene Produkt nicht ganz rein.

Beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure liefert das 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol in der Hauptsache 2-Nitro-3-chlor-

¹⁾ Diese Berichte 19, 2161 [1886].

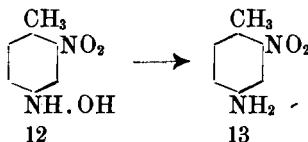
²⁾ Chem. Zentralblatt 1904, I, 1256 und 1490; Proc. Chem. Soc. 20, 63; Journ. Chem. Soc. 85, 527—528.

6-amidotoluol (9), dessen Konstitution entsprechend folgendem Schema ermittelt wurde:



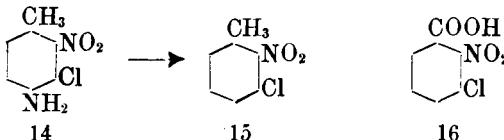
Die Entamidierung führt zu dem bisher nicht beschriebenen 2-Nitro-3-chlortoluol (10), das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in die zuerst von Hübner und M. Ulrich¹⁾ erhaltene 2-Nitro-3-chlorbenzoesäure (11) übergeht.

2,4-Dinitrotoluol liefert bei der Reduktion in fast neutraler Lösung in guter Ausbeute 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol (12), welches von Natriumhydrosulfid zum 2-Nitro-4-amidotoluol (13) vom Schmp. 78°²⁾ (Acetylprodukt Schmp. 144°) reduziert wird:



Bisher gelang die glatte Überführung des 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluols durch 60-prozentige Schwefelsäure in das entsprechende Kresol noch nicht. Zwar entstehen geringe Mengen eines Kresols, aber hauptsächlich erhielten wir 2,2'-Dinitro-4,4'-azoxytoluol neben 2-Nitro-4-toluidin. Konzentrierte Salzsäure verwandelt das 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol der Hauptmenge nach in eine hellgelbe, bei 63° schmelzende Base, die sich als 2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluol (14) charakterisieren ließ. Nebenher wird das orangegelbe, bei 131° schmelzende 2-Nitro-5-chlor-4-amidotoluol (17), welches zuerst Claus und Davidsen³⁾ darstellten, erhalten.

2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluol ließ sich in 2-Nitro-3-chlortoluol (15) und dieses in die Hübner-Ulrichsche⁴⁾ 2-Nitro-3-chlorbenzoesäure (16) überführen:



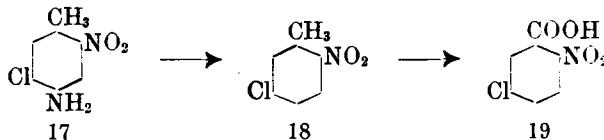
¹⁾ Ann. d. Chem. 222, 96.

²⁾ Diese Berichte 15, 3017 [1882].

³⁾ Ann. d. Chem. 265, 344.

⁴⁾ J. B. Cohen und H. D. Dakin erhielten schon das 2-Nitro-5-chlor-toluol, jedoch fehlen in dem Referat des Chem. Zentralbl. 1903, I, S. 232 nähere Angaben über seine Eigenschaften. (Proc. Chem. Soc. 18, 240.)

Aus dem 2-Nitro-5-chlor-4-amidotoluol (17) konnte das 2-Nitro-5-chlortoluol¹⁾ (18) und aus diesem die von Hübner und Ulrich²⁾ zuerst beschriebene 2-Nitro-5-chlorbenzoësäure (19) gewonnen werden:



Experimenteller Teil.

A) Reduktion in alkalischer Lösung.

Als Bad diente der von Elbs und Orbig³⁾ beschriebene Apparat.

2.2'-Dinitro-6.6'-azoxytoluol.

Kathodenflüssigkeit: 50 g reines 2.6-Dinitrotoluol (aus dem technischen Produkt durch 3—4 maliges Unikrystallisieren gewonnen), 300 ccm Alkohol, 30 g Natriumacetat und 150 ccm Wasser. Während der Reduktion wurden noch 250 ccm Essigester in kleinen Portionen zugefügt. Anodenflüssigkeit: heiß gesättigte Sodalösung. Kathode: Quecksilber. Anode: Bleistreifen. Die Kathodenflüssigkeit füllt man heiß in den Apparat und hält sie während des Versuchs immer im Sieden. Bei 18 Volt steigt die Stromstärke allmählich von 0.5 auf 5—6 Amp. Statt der berechneten Strommenge von 1326 Amp. Minuten führt man 1350 Amp. Minuten zu. Ein Teil des Dinitroazoxytoluols scheidet sich schon während der Elektrolyse aus, der Rest während des Erkaltens der Kathodenflüssigkeit. Nach dem Entfernen des Quecksilbers saugt man das Dinitroazoxytoluol ab, wäscht es mit Alkohol und Wasser aus und krystallisiert es nach dem Trocknen aus Benzol oder Ameisensäure um.

Aus Benzol erhält man es sofort analysenrein in prachtvoll glänzenden gelben Nadeln vom Schmp. 187°.

C₁₄H₁₂O₅N₄. Ber. C 53.1, H 3.8.

Gef. » 53.2, 52.9, » 3.8, 4.2.

In Alkohol und Essigester ist das 2.2'-Dinitro-6.6'-azoxytoluol nur wenig löslich. Die Ausbeute an rohen 2.2'-Dinitro-6.6'-azoxytoluol ist quantitativ, an reinem Produkt beträgt sie 90—95 % der Theorie.

2.2'-Dinitro-3-oxo-6.6'-azotoluol.

2.2'-Dinitro-6.6'-azoxytoluol erhitzt man mit der 10-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure 3—4 Stunden auf dem Wasser-

¹⁾ Ann. d. Chem. **222**, 96—97.

²⁾ vergl. Note 4 auf S. 3327.

³⁾ Gießen, Inaug.-Diss. 1906.

bade und gießt die erkaltete Masse in die fünffache Menge Wasser. Den abfiltrierten gelben Niederschlag kocht man recht oft mit sehr verdünnter Natronlauge aus. Aus dem heißen Filtrat scheidet sich das Natriumsalz des 2.2'-Dinitro-3-oxy-6.6'-azotoluol in Form feiner, roter Nadelchen aus, die man nach dem Absaugen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Aus heißem Alkohol gewinnt man das 2.2'-Dinitro-3-oxy-6.6'-azotoluol in Form feiner, gelber, bei 222° schmelzender Nadelchen. Aus einer Mischung von Benzol mit Petroläther krystallisiert es in Nadelchen von dunklerer Farbe.

$C_{14}H_{12}O_5N_4$. Ber. C 53.1, H 3.8.
Gef. » 53.6, » 4.3.

Beim Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid geht es in das aus Alkohol in schönen roten Nadelchen krystallisierende Acetylprodukt vom Schmp. 161° über:

$C_{16}H_{15}O_6N_4$. Ber. C 53.6, H 3.9.
Gef. » 53.5, » 4.4.

2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol.

Diese Verbindung gewinnt man am besten nach folgender Vorschrift:

Kathodenflüssigkeit: Eine heiße Lösung von 20 g reinem 2.4-Dinitrotoluol und 30 g Natriumacetat in 200 ccm Alkohol, 150 ccm Essigester und 150 ccm Wasser. Im übrigen verfährt man so wie bei der Reduktion des 2.6-Dinitrotoluol. Nachdem man die berechnete Strommenge zugeführt hat, läßt man erkalten und saugt das ausgeschiedene Dinitroazoxytoluol ab. Aus Benzol erhält man es in feinen hellgelben Nadelchen vom Schmp. 164°.

$C_{14}H_{12}N_4O_5$. Ber. C 53.10, H 3.8.
Gef. » 52.95, » 4.2.

In Alkohol und kalter Ameisensäure ist es wenig, in heißer Ameisensäure und in Essigester hingegen leicht löslich. Seine Konstitution wurde folgendermaßen ermittelt:

Äquimolekulare Mengen 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol und 2-Nitro-4-nitrosotoluol löst man in wenig Alkohol und fügt Natronlauge zu. Das ausgeschiedene 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol saugt man ab und gewinnt es aus Benzol vom Schmp. 164°. Seine Eigenschaften stimmen in jeder Beziehung mit denen des durch Reduktion von 2.4-Dinitrotoluol erhaltenen Produktes überein.

Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure liefert das 2.2'-Dinitro-4.4'-azoxytoluol eine in Alkali lösliche Verbindung, über die später berichtet werden soll.

B. Reduktion in stark saurer Lösung.

Die für die Darstellung des *m*-Nitranilins beschriebene Versuchs-anordnung¹⁾ wurde in der Weise geändert, daß die Kathodenflüssigkeit in den Raum zwischen Tonzelle und Becherglas gebracht wurde.

2-Nitro-6-amidotoluol.

Bad: Schlanke Becherglas mit eingesetzter Tonzelle als Anodenraum.
Anode: Bleistreifen. **Kathode:** Kupfer oder Nickeldrahtnetz.

Anodenflüssigkeit: 20% Schwefelsäure. Kathodenflüssigkeit: Eine heiße Lösung von 10 g 2.6-Dinitrotoluol und 1.5 g Kupferchlorid in 100 ccm Alkohol und 50 ccm konzentrierter Salzsäure. Bei 4 Volt arbeitet man mit einer Stromstärke von 6—7 Amp. und sorgt dafür, daß die Reduktionsflüssigkeit immer heiß ist, da anderenfalls der größte Teil des Dinitrotoluols unangegriffen bleibt.

Nach Beendigung der Elektrolyse destilliert man den Alkohol ab und saugt das ausgeschiedene salzsaure Nitrotoluidin ab. Aus ihm (sowie aus der Mutterlauge) erhält man mit Ammoniak die freie Base. Aus heißem Wasser umkristallisiert, schmilzt das 2-Nitro-6-amidotoluol bei 91.5°, seine Benzoylverbindung bei 167.5°²⁾.

2-Nitro-4-amidotoluol.

Kathodenflüssigkeit: Eine heiße Lösung von 10 g 2.4-Dinitrotoluol und 1.5 g Kupferchlorid in 100 ccm Wasser und 50 ccm Salzsäure.

Die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit geschieht in derselben Weise wie beim 2.6-Dinitrotoluol. In der Hauptsache erhält man das bei 78° schmelzende 2-Nitro-4-amidotoluol. (Acetyl derivat Schmp. 144°). Vom 4-Nitro-2-amidotoluol dürften nur Spuren entstehen.

C. Reduktion in fast neutraler Lösung.

2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol.

Im wesentlichen fand für die Darstellung dieser Verbindung die von dem einen³⁾ von uns vor einiger Zeit mitgeteilte Vorschrift Verwendung. Um ein sicheres Gelingen der Reduktion zu gewährleisten, sei noch auf einige wichtige Punkte aufmerksam gemacht. Da manchmal infolge zu hohen Badwiderstandes die Temperatur zu hoch steigt, wendet man als Anode eine Bleischlange an, durch die man gegebenenfalls Kühlwasser schicken kann. Das Silberdrahtnetz (durch Versilbern von Kupferdrahtnetz hergestellt) soll die Wandungen der Tonzelle nicht berühren, damit auch auf der der Anode zugewandten Seite des Silberdrahtnetzes eine fortgesetzte Durchmischung der Kathodenflüssigkeit stattfindet. Zweckmäßig hält man das Niveau der Anodenflüssigkeit 1 cm tiefer als das der Kathodenflüssigkeit.

¹⁾ Brand, diese Berichte 38, 4006 ff. [1905].

²⁾ Diese Berichte 15, 3017 [1882].

³⁾ Diese Berichte 38, 4006 ff., 3076 ff. [1905].

Beachtet man diese Vorsichtsmaßregeln, so gelingt die Reduktion des 2,6-Dinitrotoluols zum 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol ganz sicher¹⁾.

Kathodenflüssigkeit: Eine heiße Lösung von 25 g reinem 2,6-Dinitrotoluol und 20 g Natriumacetat in 10 ccm Eisessig, 200 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser. Durch entsprechende Verwendung des Bleischlangenkühlers sorgt man dafür, daß die Temperatur der Kathodenflüssigkeit stets 40—50° beträgt. Bei 14 Volt betrug die Stromstärke 10—12 Ampère. Nach Einleiten der theoretischen Strommenge kühlt man die Kathodenflüssigkeit mit Eis stark ab und gibt unter Umrühren kleine Eisstückchen und kleine Portionen kaltes Wasser zu derselben. Sehr bald beginnt die Abscheidung feiner gelber Nadelchen, die nach einiger Zeit beendet ist. Man läßt noch einige Zeit unter Eiskühlung stehen, saugt ab und preßt gut auf Ton ab.

Durch Umkristallisieren aus heißem Benzol gewinnt man das 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol in Form schön glänzender, gelber Krystalle vom Schmp. 115°. Die Ausbeute an rohem Nitrotolylhydroxylamin beträgt 70—80 %, an reinem Produkt dagegen 50—60 % der berechneten Menge.

$C_7H_6N_2O_3$. Ber. C 50.0, H 4.76.
Gef. » 49.9, 49.8, » 4.90, 4.98.

In Alkohol, Aceton und Äther ist das Nitrotolylhydroxylamin leicht, in Wasser, Petroläther und kaltem Benzol hingegen schwer löslich. Unter Übergang in Nitronitrosotoluol reduziert es Fehlingsche Lösung und Silbernitrat. Mit Natronlauge gibt es unter anderen Produkten hauptsächlich 2,2'-Dinitro-6,6'-azoxyltoluol. Erhitzt man es einige Zeit auf seine Schmelztemperatur, so wird es plötzlich unter Abgabe von Wasser fest. (Bildung von Dinitroazotoluol.)

2-Nitro-6-nitrosotoluol.

10 g Nitrotolylhydroxylamin löst man schnell in wenig heißem Alkohol und fügt diese Lösung zu einer eiskalten wäßrigen Lösung von 80 g Eisenchlorid und 60 g Natriumacetat. Das mit Wasserdampf übergetriebene 2-Nitro-6-nitrosotoluol preßt man auf Ton ab und erhält es aus wenig heißem Benzol in Form feiner weißer Nadelchen, die bei 117° zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit schmelzen. Auch Jod führt das Nitrotolylhydroxylamin in Gegenwart von Natriumacetat glatt in Nitronitrosotoluol über.

$C_7H_6O_3N_2$. Ber. C 50.5, H 3.6.
Gef. » 50.2, » 3.8.

¹⁾ Da die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit außerordentlich einfach ist, so empfiehlt sich die Darstellung des 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluols als Übungsbeispiel für die Darstellung organischer Präparate auf elektrochemischem Wege.

2-Nitro-3-oxy-6-amidotoluol.

5 g fein pulverisiertes Nitrotolylhydroxylamin feuchtet man mit 20 ccm Wasser an und fügt 40 ccm konzentrierte Schwefelsäure unter Umrühren zu. Nach 2—3-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade gießt man in Wasser, filtriert, macht das Filtrat ammoniakalisch, dann schwach essigsauer und saugt die abgeschiedenen feinen Nadeln schließlich ab.

Aus Alkohol erhält man das 2-Nitro-3-oxy-6-amidotoluol in Form derber, rotbrauner Nadeln vom Schmp. 201°.

$C_7H_8O_3N_2$. Ber. C 50.0, H 4.8.

Gef. » 49.7, 49.9, » 5.0, 4.8.

Beim Kochen mit Eisessig geht es in ein Diacetyl derivat vom Schmp. 127—128° über, das in Form feiner weißer Nadeln erhalten wurde.

Ber. für das Diacetyl derivat: $C_{11}H_{12}O_5N_2$. C 52.3, H 4.8.

» » 2-Nitro-1-methyl- μ -methylbenz-5,6-oxazol:

$C_9H_8O_3N_2$. » 56.3, » 4.17.

Gef. » 52.1, 52.1, » 5.0, 5.1.

2-Nitro-3-chlor-6-amidotoluol.

5 g fein pulverisiertes Nitrotolylhydroxylamin erhitzt man mit 50 ccm concentrirter Salzsäure einige Stunden auf dem Wasserbade. Unter oftmals stürmischer Reaktion geht die Umwandlung des Nitrotolylhydroxylamins vor sich. Man gießt die Reaktionsmasse in die fünffache Menge Wasser, kocht auf und filtriert von dem nebenher gebildeten Dinitroazoxyltoluol ab. Das aus dem Filtrat durch Versetzen mit Ammoniak erhaltene und getrocknete Amin krystallisiert man mehrmals aus Ligroin um. Schließlich erhält man es rein vom Schmp. 96° in Form schön gelber Nadeln.

$C_7H_7N_2O_2Cl$. Ber. Cl 19.1. Gef. Cl 19.15.

Das Acetylprodukt des 2-Nitro-3-chlor-6-amidotoluols — weiße Nadeln aus heißem Wasser — schmilzt bei 158—160°. Neben dem 2-Nitro-3-chlor-6-amidotoluol scheint bei der Umlagerung des 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluols durch Salzsäure auch noch in sehr geringer Menge das 2-Nitro-5-chlor-6-amidotoluol zu entstehen.

2-Nitro-3-chlortoluol.

3 g 2-Nitro-3-chlor-6-amidotoluol übergießt man mit 100 ccm 50-prozentiger Schwefelsäure und diazotiert unter Eiskühlung. Die Diazolösung gießt man in das gleiche Volumen siedenden Alkohols und erhitzt bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade. Nach dem Abdestillieren des Alkohols treibt man da

2-Nitro-3-chlortoluol über und gewinnt es aus dem Destillat durch Ausäthern und Verdampfen des Äthers in Form einer bei Handwärme schmelzenden Krystallmasse.

2-Nitro-3-chlorbenzoësäure.

2 g 2-Nitro-3-chlortoluol kocht man 2 Tage lang mit einer Lösung von 2.5 g Magnesiumsulfat und 4 g Kaliumpermanganat in 150 ccm Wasser. Beim Versetzen der Lösung mit Bisulfitlauge und verdünnter Schwefelsäure fällt die 2-Nitro-3-chlorbenzoësäure in Form weißer Krystalle aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 235° zeigen, wie ihn Hübner und Ulrich¹⁾ angeben.

2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol.

Im wesentlichen verfährt man zur Darstellung dieser Verbindung in derselben Weise, wie bei dem 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol angegeben wurde, nur muß man die oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln peinlich einhalten. Man erhält das reine 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol aus Benzol in Form derber, gelber Krystalle vom Schmp. 99° , welche ähnliche Eigenschaften wie das 2.6-Derivat besitzen.

$C_7H_8O_3N_2$. Ber. C 50.00, H 4.76.

Gef. » 49.76, » 5.15.

Beim Behandeln mit der berechneten Menge Natriumhydrosulfid geht das 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol in das 2-Nitro-4-aminotoluol vom Schmp. 78° (Acetyl derivat, Schmp. 144°) über.

2-Nitro-4-nitrosotoluol.

Man oxydiert das 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol entweder mit Jod oder mit Eisenchlorid (s. o.) in Gegenwart von Natriumacetat und treibt das gebildete Nitronitrosotoluol mit Wasserdämpfen über. Aus verdünntem Alkohol erhält man das reine Nitronitrosotoluol in Form weißer Nadelchen, die bei 87° zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen.

$C_7H_6O_3N_2$. Ber. C 50.5, H 3.6.

Gef. » 50.3, » 4.3.

2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluol.

Man wärmt 3.0 g fein pulvrisiertes 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol mit 30—40 ccm konzentrierter Salzsäure 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade und gießt das Reaktionsprodukt in wenig Wasser. Man kocht auf und filtriert von dem ungelösten Dinitroazoxyltoluol ab. Beim

¹⁾ Ann. d. Chem. 222, 96.

Abkühlen scheidet sich das salzaure Salz des 2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluols ab, das man absaugt und mit Ammoniak zerlegt. Das freie Amin krystallisiert man aus Petroläther um und erhält es so in feinen hellgelben Nadeln vom Schmp. 63°.

$C_7H_7N_2O_2Cl$. Ber. Cl 19.1. Gef Cl 19.15.

Sein Acetylprodukt — farblose Nadeln aus heißem Wasser — schmilzt bei 123—124°. Beim Entamidieren¹⁾ erhält man aus dem 2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluol das 2-Nitro-3-chlortoluol und aus diesem bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat²⁾ die 2-Nitro-3-chlorbenzoësäure vom Schmp. 235°.

2-Nitro-5-chlor-4-amidotoluol.

Macht man das Filtrat vom salzauren 2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluol ammoniakalisch, so erhält man ein Gemisch von 2-Nitro-3-chlor-4-amidotoluol und 2-Nitro-5-chlor-4-amidotoluol. Letzteres erhält man durch mehrmaliges Umkristallisieren vom Schmp. 131°, während Claus und Davidsen³⁾ ihn zu 129.5° angeben. Unser Amin ist mit dem von Claus und Davidsen³⁾ beschriebenen identisch, denn bei Wiederholung der Claus und Davidsenschen Versuche erhielten wir es ebenfalls vom Schmp. 131°. Sein Acetylderivat schmilzt bei 143°, wie Claus und Davidsen angeben.

2-Nitro-5-chlortoluol.

2-Nitro-5-chlor-4-amidotoluol wurde im derselben Weise, wie oben²⁾ angegeben, entamidiert. Man treibt das erhaltene 2-Nitro-5-chlortoluol mit Wasserdampf über. Aus Petroläther krystallisiert es beim Abkühlen mit Eis in derben Krystallen, die schon bei Handwärme schmelzen. Da uns nähere Angaben über seine Eigenschaften fehlten, so wurde es in die

2-Nitro-5-chlorbenzoësäure

durch Oxydation mit neutraler Kaliumpermanganatlösung übergeführt. 2-Nitro-5-chlorbenzoësäure wurde aus wenig Wasser in Form derber, bei 138—140° schmelzender Krystalle, wie Hübner und Ulrich⁴⁾ zuerst angaben, erhalten.

Gießen, Physik.-chem. Institut der Universität.

¹⁾ Vergl. S. 6666.

²⁾ Ann. d. Chem. **265**, 344.

³⁾ Vergl. S. 6666.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **222**, 97.