Es würde nunmehr die Frage zu beantworten sein, ob das Lupinidin eine Amid-, Imid- oder Nitrilbase ist.

Hierüber liegt bereits eine Mittheilung von Siewert vor, in welcher das Verhalten des „flüssigen Basengemisches“, d. h. also des Lupinidins gegen Alkyljodid als „höchst auffallend“ bezeichnet wird. Da die Klarstellung dieser Siewert'schen Versuche in etwas ausführlicherer Weise geschehen muß, will ich die Einwirkung von Alkyljodid auf Lupinidin demnächst zum Gegenstand einer besonderen Mittheilung machen.

v-s-Dinitrotoluol;

von *W. Staedel*.

(Eingelaufen den 22. Juli 1884.)

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.)

Aus Tie mann's Dinitrotoluidin (Schmp. 168°) habe ich vor einiger Zeit durch Elimination von NH₂ und Ersatz desselben durch H ein bei 60 bis 61° schmelzendes Dinitrotoluol dargestellt. In meiner ersten Mittheilung hierüber *) habe ich die Vermuthung ausgesprochen, daß dieses Dinitrotoluol nach der Formel $C_6H_3CH_3NO_2^1NO_2^6$ constituirt sei. Der Beweis, daß diese Vermuthung richtig war, ist nunmehr erbracht. Im Folgenden berichte ich kurz über die einschlägigen Versuche.

1) *Dinitrotoluol*, Schmp. 60 bis 61°, lieferte bei Reduction mit Schwefelammonium ein in gelben Nadeln oder Blätt-

*) Diese Annalen 217, 205.

chen krystallisirendes *Nitrotoluidin*, das bei 90 bis 91° schmolz und dessen Benzoylverbindung schöne prismatische Krystalle vom Schmp. 167 bis 168° bildete.

2) Beim Erwärmen von *o*-Toluidin mit Phtalsäureanhydrid entstand leicht das aus Alkohol schön krystallisirende und bei 180° schmelzende *Phtalyl-o-toluid*. Dieses gab beim Nitriren zwei isomere Mononitroproducte. Das schwerer lösliche von beiden bildete schöne Nadeln vom Schmp. 232°. Erhitzte man die Mischung beider Mononitroproducte im Autoclaven mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, so entstanden neben phtalsaurem Ammoniak *zwei Nitrotoluidine*, welche sich durch ihre Löslichkeit in Chloroform, sowie diejenige ihrer salzsauren Salze in Wasser von einander unterschieden. Das in Wasser schwerer lösliche Salz, welches nur in verhältnißmäßig geringer Menge erhalten wurde, gab beim Zersetzen mit Ammoniak eine mit dem oben erwähnten Nitrotoluidin, Schmp. 90 bis 91°, vollkommen identische Verbindung, was durch Vergleichung der freien Basen, sowie ihrer salzsauren Salze und ihrer Benzoylverbindungen constatirt wurde. Aus dem leichter löslichen salzsauren Salz wurde durch Ammoniak ein bei 109° schmelzendes *Nitrotoluidin* abgeschieden.

3) *Nitrotoluidin*, Schmp. 90 bis 91°, aus Dinitrotoluol, Schmp. 60 bis 61°, wurde durch salpetrige Saure und Alkohol in *o*-Nitrotoluol verwandelt, welches durch seine Ueberführbarkeit in *o*-Toluidin, *o*-Kresol und Salicylsäure identificirt werden konnte.

4) *Nitrotoluidin*, Schmp. 90 bis 91°, aus Phtalyl-*o*-toluid, wurde gleichfalls in *o*-Nitrotoluol überführt und dieses als solches ebenso erkannt, wie beim vorher beschriebenen Versuch.

5) *Nitrotoluidin*, Schmp. 109°, aus Phtalyl-*o*-toluid, wurde in *p*-Nitrotoluol verwandelt und dieses durch seinen

Schmelzpunkt sowie durch Ueberführung in p-Toluidin, p-Kresol und p-Oxybenzoësäure identificirt.

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dafs sich aus o-Toluidin mit Hülfe der Phtalylverbindung zwei Nitrotoluidine darstellen lassen und zwar :

Ferner geht daraus hervor, dafs das aus Dinitrotoluol vom Schmp. 60 bis 61° entstehende, bei 90 bis 91° schmelzende Nitrotoluidin die Formel $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{NH}_2\text{NO}_2$ besitzt, und dafs sonach dem aus Tiemann's Dinitrotoluidin, Schmp. 168°, entstehenden Dinitrotoluol die Formel $\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3\text{NO}_2\text{NO}_2$ zukommt, dafs es also als s-v-Dinitrotoluol im Sinn der von Beilstein vorgeschlagenen Bezeichnung angesprochen werden mufs. Weiter wird aber durch die oben beschriebenen Versuche die Beilstein'sche Formel für das Tiemann'sche Dinitrotoluidin und ferner die Formel des bei 81 bis 82° schmelzenden Trinitrotoluols vollkommen festgestellt. Dafs hierzu die Versuche von A. Claus und H. Becker *), welche Trinitrotoluol durch Erhitzen mit einem grossen Ueberschufs von Salpetersäure auf 180° in sogenanntes s-Trinitrobenzol verwandelten, ausreichend wären, möchte ich nicht unbedingt anerkennen.

Nach dem Mitgetheilten können die folgenden Formeln nunmehr als sicher festgestellt betrachtet werden :

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1596.

Da alle diese Versuche nur zu dem Zweck unternommen worden waren, die Constitution des bei 60 bis 61° schmelzenden, von mir zuerst dargestellten Dinitrotoluols zu ermitteln, ist vorläufig eine eingehende Untersuchung der Phtalylverbindungen, sowie der beiden Nitrotoluidine nicht vorgenommen worden. Meine Vermuthung, dafs das neue Dinitrotoluol in dem von Rosenstiehl angeführten, von Cunerth und später von Bernthsen genauer untersuchten sogenannten „flüssigen Dinitrotoluol“ enthalten sei*), ist inzwischen durch Untersuchungen von H. Becker**), welche auf meine Veranlassung vor längerer Zeit begannen, im Freiburger Universitätslaboratorium zum Abschlufs gebracht wurden, bestätigt worden. Durch diese Untersuchung von H. Becker, in Verbindung mit dem oben beschriebenen, ist die Natur des sog. „flüssigen Dinitrotoluols“ vollkommen aufgeklärt. Es scheint daraus auch wohl mit Sicherheit hervorzugehen, dafs das aus dem neuen Dinitrotoluol, Schmp. 60 bis 61°, entstehende Nitrotoluidin, Schmp. 90 bis 91°, identisch ist mit dem von Bernthsen***) genau untersuchten, aus flüssigem Dinitrotoluol erhaltenen Nitrotoluidin. Da sich Bernthsen die Untersuchung dieses Nitrotoluidins vorbehalten hat, so werde ich mich mit diesem Körper nicht weiter beschäftigen, möchte mir jedoch noch die eingehendere Untersuchung des bei 60 bis 61° schmelzenden Dinitrotoluols reserviren.

Schliesslich mag noch darauf hingewiesen werden, dafs das oben beschriebene, bei 109° schmelzende Nitrotoluidin ohne Zweifel identisch ist mit dem von Nölting und Collin†) aus Acet-o-toluid erhaltenen Körper, wenn auch dort der Schmelz-

*) Diese Annalen **217**, 207.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 1596.

***) Daselbst **15**, 3016.

†) Daselbst **17**, 265, 268.

punkt zu 107° angegeben wird. Mit Rücksicht darauf, daß diese Chemiker bereits die Untersuchung dieses Nitrotoluidins in Angriff genommen und gefördert haben, habe ich die weitere Bearbeitung desselben aufgegeben.

Geschlossen am 15. September 1884.