

1 Mol. $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	zur Lösung	18.9 Mol. $\text{H}_2\text{O}$ ,
1 „ $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	„ „	13.4 „ „
1 „ $\text{CdSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	„ „	3–4 „ „

während das analoge Hydrat des Quecksilbersulfates überhaupt nicht isolirbar ist, vermuthlich, weil sein »Uebergangspunkt« durch Temperaturenniedrigung der Lösung wegen der eintretenden Eisabscheidung praktisch nicht erreicht wird.

Charlottenburg, Anfang März 1897.

# 151. Joh. Pinnow: Beiträge zur Unterscheidung aromatischer Nitramine und Nitrosamine.

[Mittheilung aus dem II. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. März.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, dass das von Gattermann<sup>2)</sup> erhaltene Dinitrotolylmethylnitramin nur auf Grund eines Gehaltes an Nitrosamin die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigen möchte. Diese Behauptung hat sich nicht aufrecht erhalten lassen. Gelegentlich dieser Versuche bemühte ich mich aber, eine Reaction ausfindig zu machen zur Unterscheidung aromatischer Nitramine und Nitrosamine, vor allem um bei einem Gemenge den Gehalt an dem einen oder anderen zu ermitteln. Das Ergebniss der Versuche ist dahin zusammenzufassen, dass oft klare Unterscheidungen, bisweilen auch Trennungen möglich sind, aber eine absolut sicher wirkende Methode kann in den folgenden Zeilen nicht gegeben werden.

Zur Anwendung kam in erster Linie die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Die Substanz wurde entweder bei möglichst niedriger Temperatur in Phenol gelöst, 2 bis 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure unter Wasserkühlung hinzugegeben und nach vollendeter Mischung wie üblich verfahren (im Folgenden »kalt« bezeichnet), oder der Körper wurde mit Phenol, wie auch nach Zugabe der Schwefelsäure, 5 bis 10 Secunden im siedenden Wasser erwärmt (»warm«).

Berücksichtigt wurde ferner, dass aromatische Nitramine, wie Bamberger<sup>3)</sup> gezeigt hat, durch Einwirkung von Mineralsäuren in *p*- bez. *o*-nitrierte Aniline übergehen, während aus Nitrosaminen durch starke Salzsäure, besser durch Anilinchlorhydrat in alkoholischer Lösung die Nitrosogruppe abgespalten wird. (Vergl. auch O. N. Witt, diese Ber. 10, 1309; 11, 757 u. R. Henriques 17, 2668).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 3044.      <sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1488.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 490, 27, 361; 28, 401.

Versuche, den Formaldehyd auf Grund früherer Beobachtungen<sup>1)</sup> zur Unterscheidung anzuwenden, sind noch nicht zum Abschluss gelangt. Auch alkoholisches Schwefelammonium wirkt, wie eine in Gemeinschaft mit Hrn. P. Oesterreich angestellte Untersuchung gezeigt hat, deren Publication äusserer Umstände halber noch zurückgestellt ist, auf aromatische nitrierte Nitramine und Nitrosamine häufig verschieden ein.

Diazotoluolsäure,<sup>2)3)</sup> Trinitrotolyl- und Trinitrophenyl-Methylnitramin gaben unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht die Nitroso-reaction, erstere ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen, die beiden anderen, weil sie auch bei 100° der Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure widerstanden. Ja auch bei gelindem und kurzem Erhitzen über freier Flamme reagierten diese nicht mit Phenol allein. Das Letztere gab freilich prächtige Rothfärbung, wohl unter Einwirkung der Kalilauge. Tolylmethylnitramin giebt die Nitroso-reaction in der Kälte freilich mit einem Stich in's Grüne und minder kräftig. *p*-Nitrophenylnitramin<sup>2)</sup> und sein Methylester geben in jedem Falle, *o*-Nitrotolylmethylnitramin in der Kälte, *m*-Nitrotolylnitramin<sup>2)</sup> und sein Methylester in der Wärme blaugrüne Färbungen. Die letzten Beiden und *o*-Nitrotolylnitramin geben in der Kälte unreine Grün- bis Oliv-Färbungen. Dieses und sein Methylester zeigen in der Wärme grau-blaue, bei längerem Erhitzen violettblaue Nüancen. Eine rein blaue Färbung wurde auch in der Hitze beim reinen Dinitrotolylmethylnitramin beobachtet, während in der Kälte keine Reaction eintrat. Das Tetranitrodimethyldinitramidodiphenylmethan musste, um es in Phenol zu lösen, mit selbigem über freier Flamme erwärmt werden und gab dann, je nach Dauer und Stärke der Erhitzens, blaugrüne bis rein blaue Färbung. Nach diesen Resultaten lässt sich erwarten, dass man im Stande sein wird, auch in anderen Fällen reine aromatische Nitramine von Nitrosaminen mittels der Liebermann'schen Nitroso-reaction zu unterscheiden und dass die Färbung, sofern eine solche überhaupt erhalten wird, entweder in der Kälte oder in der Hitze von der rein königsblauen mit Nitrosaminen resultirenden abweicht; von den entsprechenden Nitrosaminen sind einige in gleicher Art geprüft worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1313.

<sup>2)</sup> E. Bamberger, diese Berichte 28, 400.

<sup>3)</sup> Nach E. Bamberger und K. Landsteiner (diese Berichte 26, 490) giebt Diazobenzolsäure die Nitroso-reaction mit Grünfärbung. Es wäre möglich, dass auch die Diazotoluolsäure unter anderen Verhältnissen die Reaction giebt — etwa beim Erwärmen über freier Flamme — welche Art der Ausführung ich des Vergleiches halber vermieden habe.

Die Diazosäuren wurden nach der von E. Bamberger<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift für die Oxydation der Diazokörper in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium dargestellt. Die Methylester der nitrirten Säuren lieferten die Natriumsalze dieser beim fünfständigen Erhitzen mit Jodmethyl in einer Selterflasche im Wasserbade. Beim Arbeiten im offenen Gefässe war die Ausbeute völlig ungenügend.

#### *p*-Tolylmethylnitramin.

2.5 g Diazotoluolsäure gaben mit 0.4 g Natrium, gelöst in 5 ccm Methylalkohol, und 2.5 g Jodmethyl mit 10 ccm Methylalkohol vermischt, nach zwei Wochen langem Stehen bei Zimmertemperatur und dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, Verjagen des Methylalkohols und dreimalige Umkrystallisation des mit Ammoniak extrahirten Rückstandes aus Ligroin 0.48 g *p*-Tolylmethylnitramin vom Schmp. 74.5—75.5.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2O_2$ .

Procente: C 57.83, H 6.02.

Gef.       "       " 58.02,   " 6.37.

Der Körper bildet hellgelbe Nadeln bzw. Prismen, die in allen organischen Solventien sehr leicht löslich sind, ausgenommen kaltes Ligroin. Er lässt sich nicht wie das Nitrosamin mit Salpetersäure in Eisessiglösung dinitriren, sondern giebt *m*-Nitromethyl-*p*-toluidin vom Schmp. 83—84° unter der von Bamberger in ähnlichen Fällen beobachteten Umlagerung.

#### *m*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin.

Die aus 3.35 g *m*-Nitro-*p*-tolylnitramin 0.5 g Natrium (als Methylat) und 3.1 g Jodmethyl, in etwa 15 ccm Methylalkohol, erhaltene Reaktionsmasse wird nach dem Verjagen des Methylalkohols mit verdünnter Natronlauge und Aether angerieben und mit soviel Wasser, Lauge und Aether geschüttelt, dass alles in Lösung geht. Der Rückstand der ätherischen Lösung bildet nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol derbe goldgelbe Krystalle vom Schmp. 106—107°. Dieselben sind leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther und heissem Alkohol, mässig in kaltem Alkohol und Aether, Ausbeute 2.15 g.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_3O_4$ .

Procente: C 45.5, H 4.27.

Gef.       "       " 45.89,   " 4.62.

Durch verdünnte Säuren wird selbst in der Wärme weder das *m*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin in ein Dinitromethyltoluidin umgelagert noch in irgend nennenswerther Menge die in der Seitenkette befind-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 360, 366.

liche Nitrogruppe auch bei Zugabe von Anilinchlorhydrat abgespalten (Unterschied vom Nitrosamin). 0.5 g Nitramin, 0.3 g Anilin, 0.5 g off. Salzsäure und 10 ccm Alkohol wurden 15 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Nach Zugabe von Wasser wurde die Flüssigkeit mit Aether erschöpft, alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Der ersten ätherischen Lösung konnten mit Alkali nur Spuren einer Substanz von Phenolcharakter entzogen werden. Der Rückstand der also behandelten Lösung wurde mit wenig Aether angerieben und extrahirt und aus Alkohol umkrystallisirt: Derbe, goldgelbe Krystalle vom Schmp. 105.5—106.5°, also unverändertes Nitrotolylmethylnitramin. In den Aether waren Spuren einer rothen Substanz eingegangen, die sich in off. Salzsäure löste, mit Wasser wieder ausfiel, auch in kaltem Alkohol leicht löslich war und unter 100° schmolz, vermuthlich *m*-Nitromethyltoluidin. In der zweiten Aetherlösung wurde nur Anilin gefunden.

Zur Darstellung von

#### *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin

wurden 11.2 g Nitrotoluidin, 14 g Salzsäure von 1.19 spec. Gew. mit 180 ccm Wasser, 5.2 g käufl. Natriumnitrit, 18 g Natriumhydrat, 72 ccm Wasser und 54 g Ferricyankalium in 135 ccm Wasser angewandt. In der Winterkälte hatten sich einige zu Warzen vereinigte Blättchen, wohl ein Salz der Nitrodiazotoluolsäure, ausgeschieden. Aus 5.5 g trockenen Rohproductes wurden nach öfterem, zum Theil fractionirtem Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroin 2.7 g vom Schmp. 91.5—92.5° gewonnen. Der Körper wurde in feinen, hellbraunen, fast weissen Nadeln erhalten, die sich in den meisten organischen Solventien spielend lösten, weniger in kaltem Benzol und schwer löslich waren in Ligroin. Auch in Wasser sind dieselben nicht, oder doch nur spurenweise löslich.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O_4$ .

Procente: C 42.64, H 3.55, N 21.32.

Gef.     •     • 42.79,   • 3.90,   • 21.6.

Ein Nitrirungsversuch in 40 pCt. Salpetersäure (Salpetersäure von 67 pCt. und Eisessig 9 und 8 ccm) gab nach Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen nur unveränderte Nitrodiazotoluolsäure wieder. Die nitrirten Diazosäuren sind überhaupt viel beständiger gegen Mineralsäuren und Temperaturerhöhung, als die nicht nitrirten Producte.

#### *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitramin.

Unter dieser Bezeichnung habe ich früher (diese Berichte 28, 3041) einen Körper beschrieben, der jetzt als ein Dinitromethyltoluidin erkannt ist (cf. S. 21). Die Darstellung des *o*-Nitrotolylmethylnitramins ist analog der des *m*-Körpers. Zur Verwendung kamen 1.84 g *o*-Nitro-

diazotoluolsäure, 0.3 g Natrium, 2 g Jodmethyl, 15 ccm Methylalkohol. Der Körper bildet nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol hellgelbe Prismen vom Schmp. 82–83°, die sich leicht in Aceton, Chloroform, Essigäther, warmem Benzol und Alkohol, mässig in kaltem Benzol und Alkohol, warmem Ligroin und Schwefelkohlenstoff, schwer in den letzteren kalten Solventien lösen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_3O_4$ .

Procente: N 19.91.

Gef. » » 20.16.

### *p*-Nitrophenylmethylnitramin.<sup>1)</sup>

Zur Darstellung des *p*-Nitrophenylnitramins wurden verwandt 7.95 g *p*-Nitrilanilin, 11.2 g Salzsäure von 1.19 spec. Gew. mit 100 ccm Wasser, 4.2 g käufli. Natriumnitrit, 39.5 g Ferricyankalium in 100 ccm Wasser 13.9 g Natriumhydrat in 55 ccm Wasser. Die Diazolösung wurde bei etwa 0° in die alkalische Ferricyankaliumlösung gegossen, das Gemisch nach allmählicher Steigerung der Temperatur 3 Tage auf 26° bis 38° erwärmt. Auch die Abscheidung der Nitrodiazobenzolsäure musste bei etwa 30' vorgenommen werden, da sich andernfalls ein schwer lösliches Salz dieser Säure ausscheidet. Auch das Ammonsalz ist nur mässig löslich in kaltem Wasser. Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure ist bei mittlerer Temperatur auf Nitrodiazobenzolsäure ohne Einfluss. Wird dagegen selbige mit Salzsäure übergossen und Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzugefügt, so geht alsbald alles in Lösung, vermuthlich unter Bildung von Nitrodiazobenzolchlorid. Bei 0° trat keine oder nur geringe Reaction ein.

Der Schwerlöslichkeit des Nitrophenylmethylnitraminnatriums wegen kann man dieses mit Jodmethyl und Methylalkohol erhitzen. Das Reactionsproduct wird mit verdünnter Natronlauge angerieben, mit lauwarmem Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt: hellgelbe Nadeln, die bei 141.5–142.5 (unc.) unter Gasentwicklung schmelzen; es ist leicht löslich in heissem Benzol und Alkohol, mässig in den kalten Solventien und in Aether, schwer löslich in Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N_3O_4$ .

Procente: C 42.64, H 3.55.

Gef. » » 42.74, » 3.90.

### Trinitrotolylmethylnitramin.

5 g *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitrosamin (oder Nitromethyl- oder -dimethyltoluidin) werden unter Wasserkühlung in 50 ccm Salpetersäure von 1.52 spec. Gew. eingetragen, das Gemisch im Wasserbade

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 2609.

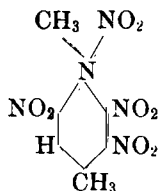
allmählich auf 100° erwärmt und 5 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Die Entwicklung rothbrauner Dämpfe hat dann fast aufgehört und die Flüssigkeit eine hellgelbe Färbung angenommen. Nunmehr wird in Wasser gegossen und das Trinitrotolylmethylnitramin einmal aus Eisessig, dann aus Essigäther oder besser wohl Chloroform umkrystallisirt: hellgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 156.5° bis 157° (unc.; gleich nach dem Schmelzen tritt Gasentwicklung ein), die sich leicht in Aceton, heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigäther, mässig bis schwer in den kalten Solventien, in Aether und Ligroin lösen. Ausbeute: 6.1 g Rohproduct.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_5O_6$ .

Procente: C 31.89, H 2.33, N 23.26,

Gef. » » 32.15, » 2.73, » 23.26.

In Anbetracht, dass das Trinitrotolylmethylnitramin aus *o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitrosamin dargestellt wurde, Dimethyl-*p*-toluidin wie auch Tolylmethylnitrosamin bei andauernder Einwirkung starker Salpetersäure in *m*-Dinitrotolylmethylnitramin übergehen<sup>1)</sup>, darf man dem eben beschriebenen Körper wohl nachstehende Formel zuertheilen:



### Trinitromethyltoluidin.

Zur Darstellung des Trinitromethyltoluidins wurden unter einer durch das Verhalten des Nitramins in der Hitze bedingten Modification der van Romburgh'schen<sup>2)</sup> Vorschrift 2 g Trinitrotolylmethylnitramin und 2 g Phenol in 15 ccm Amylalkohol gelöst, mit 10 Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt und 6 Stunden auf dem Sandbade im gelinden Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde scharf abgesaugt, zweimal mit wenig Alkohol gewaschen, abgepresst und da die (gesammte) Substanz in warmem Aether im Gegensatz zum Nitramin sich leicht löste, einmal aus Aether und dann aus Alkohol umkrystallisirt: Orangefarbene, wollige Nadeln vom Schmp. 129.5–130° (unc.), die sich sehr leicht in Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigäther, leicht in heissem Alkohol und Aether, mässig in den letzten kalten Solventien und heissem Ligroin lösen. Ausbeute 0.97 g.

<sup>1)</sup> Gattermann, diese Ber. 18. 1487; P. van Romburgh Rec. trav. chim. 3, 392.

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. 5, 240.

Analyse: Ber. für  $C_8H_8N_4O_8$ .

Procente: C 37.5, H 3.12, N 21.88,  
Gef. » » 37.61, » 3.44, » 21.83.

Löst man das Trinitromethyltoluidin in lauwarmem Eisessig und giebt allmählich fein gepulvertes Natriumnitrit im Ueberschuss hinzu, so entsteht Trinitrotolylmethylnitrosamin, das nur mit Wasser gefällt, einmal nach scharfem Abpressen aus Benzol-Aether und einmal aus Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht: Hellgelbe, fast weisse, grosse, glänzende Blätter, die bei 108—109° (unc.) schmelzen, sehr zur Zersetzung neigen, zumal selbst verdünnten Mineralsäuren gegenüber nicht beständig sind, kräftig und rein blau die Lieberman'sche Nitrosoreaction geben, sich sehr leicht in Aceton, Chloroform, Essigäther, heissem Benzol, Eisessig, Aether und Alkohol, mässig in den letzten beiden kalten Solventien, schwer in heissem, nicht in kaltem Ligröin lösen.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_5O_7$ .

Procente: C 33.68, H 2.46, N 24.56.  
Gef. » » 33.85, » 2.79, » 24.96.

Um das experimentelle Material zu vervollständigen, sollten noch neben dem *m*-Dinitrotolylmethylnitramin dinitrirte aromatische Nitramine untersucht werden, welche eine Nitrogruppe in anderer, als *o*-Stellung zur Nitramidogruppe enthielten.

*o*-Nitro-*p*-tolylmethylnitrosamin (14.8 g) wurde in Eisessig (60 ccm) mit Salpetersäure von 1.4 sp. Gew. (67 ccm) unter zeitweiliger Wasserkühlung nitrirt. Das durch Waseer vollständig ausgefällte Product schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 103—6°, war also höchst wahrscheinlich nicht rein. Durch 14-stündiges Erhitzen mit Anilinchlorhydrat (11 g) und 20 Tropfen off. Salzsäure in alkoholischer Lösung (150 ccm) wurde daher die Nitrosogruppe abgespalten, wie das gänzliche Ausbleiben der Nitrosoreaction nach dieser Zeit bewies, und die Dinitromethyltoluidine nach dem Erkalten, Absaugen, Anreiben und Waschen mit wenig Alkohol durch fractionirte Krystallisation aus Chloroform bz. Aceton getrennt: Das rothe Pulver (13.57 g) wurde zunächst aus Chloroform 2 bis 3 mal umkrystallisirt, der Rückstand der Chloroformmutterlaugen wurde wiederholt aus Aceton, der der Acetonmutterlaugen aus Chloroform umkrystallisirt. Hierbei wurden aus Chloroform orangefarbene, längliche Blätter mit schwachem, bläulichem Oberflächenschimmer erhalten, die bei 158.5 bis 159.5° (unc.) schmolzen, in heissem Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigäther sehr leicht, mässig in diesen kalten Solventien, in Aether und heissem Ligröin löslich waren, ziemlich leicht auch in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Ligröin. Nach der Analyse lag ein Dinitromethyltoluidin vor. Ausbeute 4 g.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_3O_4$ .

Procente: C 45.5, H 4.27, N 19.91.

Gef. » » 45.38, » 4.66 » 20.26.

Dinitromethyltoluidin (0.8 g) gelöst in Eisessig (20 ccm) und mit käufli. Natriumnitrit (0.5 g in wenig Wasser) versetzt, gab nach dem Fällen mit Wasser und dreimaligen Umkrystallisiren aus Alkohol ein Dinitrotolylmethylnitrosamin vom Schmp. 128—128.5° (unc.): Feine, hellgelbe Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_4O_5$ .

Procente: N 23.33.

Gef. » » 23.73.

Der Körper ist sehr leicht löslich in heissem, mässig in kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem, unlöslich in kaltem Ligroin, sehr leicht in den übrigen organischen Solventien.

Der aus Aceton krystallisirende Körper (0.8 g) bildet feine, feuerrothe Prismen von grünlichem Reflex, die bei 184.5—185.5° (unc.) schmolzen und auch in den Löslichkeitsverhältnissen sich völlig identisch zeigten mit jenem Producte, das seiner Zeit aus *o*-Nitrodimethyltoluidin mit salpetriger Säure gewonnen war und für Nitrotolylmethylnitramin gehalten wurde. Beide Körper gaben in essigsaurer Lösung das gleiche Dinitrotolylmethylnitrosamin vom Schmp. 123—124° (unc.), woraus, neben der Identität beider Körper, folgt, dass ein Dinitromethyltoluidin vorliegt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_9N_4O_5$ .

Procente: N 23.33.

Gef. » » 23.72.

Der Körper krystallisirt in feinen hellgelben Nadeln aus Alkohol, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem oben beschriebenen Nitrosamin entsprechen, nur im Allgemeinen schwerer löslich sind, als jenes, was eine Trennung der Nitrosamine selbst durch Krystallisation ausschliesst.

Das gleiche Dinitromethyltoluidin (184.5—185.5°) resultirte bei der Oxydation des Dinitrodimethyltoluidins vom Schmp. 103.5—104° mit Chromsäure in Eisessig<sup>1)</sup>. Das Isomere vom Schmp. 158.5 bis 159° konnte aus der Acetonmutterlauge nicht isolirt werden, woraus man auch auf die Reinheit des betreffenden Dinitrodimethyltoluidins schliessen darf.

In den beiden Dinitromethyltoluidinen befindet sich höchst wahrscheinlich die neu eingeführte Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Methylamidogruppe. Denn beide gehen beim Eintragen in Salpetersäure von 1.52 sp. Gew. bereits in der Kälte in das oben beschriebene Trinitrotolylmethylnitramin über.

Analyse: Ber. für  $C_8H_7N_5O_8$ .

Procente: C 31.89, H 2.33.

<sup>1)</sup> P. van Romburgh, Rec. trav. chim. 8, 248.



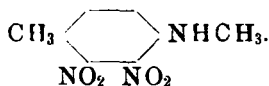
Das Product aus Dinitromethyltoluidin vom Schmp. 158.5—159° schmolz bei 157—158° (unc.).

Gef. Procente: C 31.97, H 2.58.

Das Product aus Dinitromethyltoluidin vom Schmp. 184.5—185.5° musste, weil die Einwirkung der Salpetersäure in der Kälte minder vollständig war, mit Benzol-Aether gereinigt werden und schmolz bei 156.5—158° (unc.).

Gef. Procente: C 32.05, H 2.72.

Gemäss der leichteren Einwirkung starker Salpetersäure auf Dinitromethyltoluidin (158.5—159°) könnte man diesem nachstehende Formel zuertheilen:



Zur Unterscheidung möchte ich vorschlagen, dieselben vorläufig in der Reihenfolge ihrer Auffindung mit griechischen Buchstaben zu versehen, also das Gattermann'sche Dinitromethyltoluidin vom Schmp. 129° mit  $\alpha$ , den Körper vom Schmp. 184.5—185.5° mit  $\beta$ , den vom Schmp. 158.5—159° mit  $\gamma$  zu bezeichnen. Entsprechend könnten die Dinitrodimethyltoluidine mit Indices versehen werden, zumal auch das *di-m*-Dinitrodimethyltoluidin ( $\alpha$ ) vom Schmp. 85° neuerdings von Herrn A. Matcovich im hiesigen Laboratorium dargestellt worden ist.

Ein Versuch die Constitution des  $\gamma$ -Dinitromethyltoluidins nach jener eleganten Methode aufzuklären, die Gattermann bei *m*-Dinitromethyl-*p*-toluidin angewandt hat (vide oben), Einwirkung von salpetriger Säure und Alkohol in mässig verdünnter Schwefelsäure, schlug fehl <sup>1)</sup>.

Dinitrotolylmethylnitramine gewünschter Constitution lassen sich also nicht auf die beschriebene Weise darstellen.

<sup>1)</sup> Zur Reinigung des Aethers. Das zu diesen Versuchen dienende Tolylnitrosamin ist auch durch wiederholte Destillation über Chlorcalcium oder Kali nicht aus Aether zu entfernen. Beim Behandeln des Aethers mit Natrium trat Ammoniak auf. Wurde dagegen der Aether mit Chlorcalcium und Zinkstaub geschüttelt, in Anlehnung an die von Wohl (diese Berichte 27, 1430) befolgte Methode zur Darstellung von  $\beta$ -Phenylhydroxylamin, vom Bodensatz abgossen und mit wenig wasserfreier Oxalsäure destillirt, so war er wieder gebrauchsfähig. Der Oxalsäurezusatz ist nöthig, um eine basische Substanz zurückzuhalten, die sich erst bei der angegebenen Behandlung bildet, ohne diesen Zusatz in das Destillat übergeht, dieses in kurzer Zeit bei Luftzutritt wieder gelb färbt und ihm einen stechenden Geruch verleiht. In Rücksicht auf die von Wohl angekündigten Versuche habe ich diese Erscheinung nicht weiter verfolgt.

Der Versuch, bei der Abspaltung der Nitrosogruppe aus *p*-Tolylmethylnitrosamin Anilinchlorhydrat durch Salmiak zu ersetzen<sup>1)</sup>, lieferte nur wenig Methyltoluidin, etwas *m*-Nitromethyltoluidin vom Schmp. 83–84° und vor allem unverändertes Nitrosamin. Der Uebergang des Tolylmethylnitrosamins in *m*-Nitromethyltoluidin durch alkoholische Salzsäure erinnert an die von O. Fischer und E. Hepp<sup>2)</sup> bewirkte Umlagerung des Phenylmethylnitrosamins in Nitrosomethylanilin, nur dass bei dem vorliegenden Versuche die salpetrige Säure, weil die *p*-Stellung besetzt ist, die Nitrogruppe einführt und zwar in *o*-Stellung zur Methylamidogruppe.

Dann bildet sich wohl auch aus *o*-Nitrodimethyltoluidin bei Einwirkung salpetriger Säure zunächst *o*-Nitrotolylmethylnitrosamin, das analog durch verdünnte Salzsäure in *β*-Dinitromethyltoluidin übergeht. Wurde doch dieser Körper seiner Zeit auch beobachtet, ohne dass die denselben enthaltende Reactionsmasse zur Extraction von Dinitrodimethyltoluidin mit off. Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt worden war, in welchem Falle er durch Zersetzung von Dinitrotolylmethylnitrosamin nicht entstanden sein konnte. Versuche, auf Grund dieser Speculation das *β*-Dinitromethyltoluidin aus *o*-Nitrotolylmethylnitrosamin darzustellen, lieferten nur bis 10 pCt. des gewünschten Körpers, frei von Isomeren, aber von Schmieren begleitet.

Endlich habe ich auf einige Ausführungen P. van Romburgh's<sup>3)</sup> zu erwidern. Dimethyltoluidin habe ich gelegentlich der von Hrn. van Romburgh citirten Arbeit ohne jeden Zusatz wie auch vermischt mit Eisessig in Salpetersäure von 1.48 sp. Gew. eingetragen mit dem gleichen Erfolge. Den einen Versuch habe ich damals, weil ich denselben für überflüssig hielt, nicht erwähnt. Eine Substanz vom Schmp. 138° ev. nach dem Umkrystallisiren erhielt auch ich, aber die Analysen stimmten nicht auf das gewünschte Product. Die Differenz ist wohl in einem zu heftigen Gange der Nitrirung und demzufolge zu geringer Ausnutzung der Salpetersäure zu suchen. Inzwischen habe ich die sämmtlichen Nitrirungsversuche wiederholt, die Producte nochmals mit Salpetersäure von 1.48 sp. Gew. behandelt, und das Tetranitrodimethyldinitramidodiphenylmethan durch Auskochen mit Alkohol (nach v. Romburgh's Vorgang<sup>4)</sup> bei der Reinigung des Tetranitrodimethyldinitramidobenzophenons) gereinigt. Die Analysen stimmten nunmehr auf die verlangten Werthe; ber. für Dinitrotolylmethylnitramin  $C_8H_8N_4O_6$ , Procente C 37.5, H 3.12, N 21.88; Gef. C 37.39, H 3.44, N 22.09; ber. für Tetranitrodimethyldinitramidodiphenylmethan  $C_{15}H_{12}$

1) Henriques (s. oben) hat Anilin durch Methylamin oder Phenylhydrazin zu ersetzen versucht.

2) Diese Berichte 19, 2991.

3) Diese Berichte 29, 1015.

4) Rec. trav. chim. 6 365.

$\text{N}_8\text{O}_{12}$ , Procente C 36.29, H 2.42, N 22.58; Gef. C 36.26, H 2.72, N 22.95.

Ferner möchte ich daran erinnern, dass nur die Analyse für die Reinheit der zuletzt genannten Substanz bürgt, da wegen vorher beginnender Zersetzung der Schmelzpunkt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verschieden gefunden wird.

Bezüglich der Nitrosoreaction verweise ich auf meine obigen Ausführungen.

Dass man endlich die hoch nitrirten aromatischen secundären Amine durch Salpetrigsäuregas in Salpetersäure von 1.34 spec. Gew. in Nitrosamine überführen kann, habe ich niemals bestritten noch als neu von mir beobachtet hingestellt. Für mich handelte es sich vielmehr darum, *p*-substituirte Dialkylaniline in *o*-nitrirte Producte überzuführen. Für Nitrosirungen möchte ich aber vorziehen, statt in Salpetersäure die Substanz in Eisessig zu lösen.

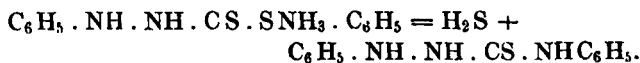
## 152. M. Busch und Herm. Ridder: Eine neue Darstellungsweise von Thiosemicarbaziden.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. April.)

Die in den letzten Jahren so vielfach studirten Thiosemicarbazide gewinnt man bekanntlich nach der von dem Entdecker der Hydrazine angegebenen Methode, welche auf der Wechselwirkung zwischen Senfölen und Rhodanammonium einerseits und Hydrazinen bezw. deren Salzen andererseits beruht.

Wie der Eine von uns in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> bereits kurz erwähnt hat, kann man das Diphenylthiosemicarbazid auch auf einfache Weise aus Anilin und Phenylsulfocarbazinsäure erhalten, indem das phenylsulfocarbazinsäure Anilin beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter Entweichen von Schwefelwasserstoff in das genannte Carbazid übergeht, entsprechend der Gleichung:



Der Verlauf des Processes gestaltet sich also ganz analog wie beim phenylsulfocarbazinsäuren Phenylhydrazin, welches, wie E. Fischer<sup>2)</sup> gezeigt hat, durch Erhitzen in Diphenylthiocarbazid übergeführt wird.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1686.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 190, 118.