

182. P. van Romburgh: Ueber die Nitrirung von Dimethyl-*p*-toluidin.

(Eingegangen am 30. März.)

Im 18. Hefte des vorigen Jahrganges dieser Berichte findet sich in einer Abhandlung des Hrn. Joh. Pinnow über Derivate des Dimethyl-*p*-toluidins auf S. 3044 folgender Satz: »Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethyl-*p*-toluidin in Eisessig konnte entgegen van Romburgh's Angaben¹⁾ kein einheitliches Product gewonnen werden«.

In meiner citirten Abhandlung ist aber von Einwirkung der Salpetersäure in Eisessig nicht die Rede, denn ich habe die Base entweder mit Salpetersäure von 1.48 spec. Gew. direct, oder nach vorheriger Lösung im doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure nitrirt. In beiden Fällen bekommt man das gesuchte Dinitrotolylmethylnitramin sofort rein.

Inzwischen habe ich mich nun davon überzeugt, dass man, entgegen Pinnow's Angaben, bei der Nitrirung einer Lösung der Base in Essigsäure, ebenfalls mit grösster Leichtigkeit ein einheitliches Product bekommt und zwar dasselbe wie oben. Löst man z. B. 5 ccm Dimethyl-*p*-toluidin in 5 oder selbst 15 ccm Eisessig und giesst diese Lösung in kleinen Portionen in 50 ccm Salpetersäure von 1.48 spec. Gew., die man in Wasser stellt, so färbt sich die Mischung roth, und wenn man am Ende die Temperatur ein wenig steigen lässt, so tritt unter Entwicklung von rothen Dämpfen eine heftige Reaction ein. Man kocht die Flüssigkeit, nöthigenfalls unter Zusatz von kleinen Quantitäten Salpetersäure, bis sie fast gelb geworden ist und keine rothen Dämpfe mehr entwickelt. Beim Abkühlen krystallisirt das Nitramin in blassgelben Krystallen aus, deren Quantität durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zunimmt. Der Schmelzpunkt des Rohproducts, dessen Gewicht 7 Gramm betrug, lag bei 138°. Wie ich vor vielen Jahren²⁾ gezeigt habe, wird in den von mir entdeckten nitrirten aromatischen Nitraminen durch Kochen mit Phenol die an Stickstoff gebundene Nitrogruppe durch Wasserstoff substituiert³⁾.

Kocht man das bei 138° schmelzende Dinitro-*p*-tolylmethylnitramin mit wenig Phenol und verdünnt man nachher die dunkelrothe Lösung mit

¹⁾ Rec. trav. chim. d. Pays-Bas 3, 404.

²⁾ Rec. trav. chim. d. Pays-Bas 5, 241.

³⁾ Hierdurch erklärt es sich vielleicht, dass man unter Umständen (nämlich wenn man das Nitramin erst mit Phenol erhitzt, oder bei Zusatz von Schwefelsäure die Lösung sich erhitzen lässt) die Liebermann'sche Reaction bekommen kann. Die Farbe ist aber gewöhnlich nicht rein blau, sondern mehr grünlich.

Alkohol, so ist es ein Leichtes, das von Gattermann¹⁾ beschriebene, rothe, bei 129° schmelzende Dinitro-*p*-methyltoluidin in reinem Zustande abzuscheiden. Auch zeigte ich früher²⁾, dass man die hochnitrierten aromatischen secundären Amine nach Lösung in gewöhnlicher Salpetersäure von 1.34 spec. Gew. durch einen Strom Salpetersäuregas in die correspondirenden Nitrosamine überführen kann. Noch bequemer gelang mir die Darstellung des ebenfalls von Gattermann (loc. cit.) beschriebenen Dinitro-*p*-tolylmethylnitrosamins durch Eintragen von Natriumnitrit in die salpetersaure Lösung von Dinitromethyltoluidin.

Kocht man das Nitrosamin mit starker Salpetersäure (1.48 spec. Gew.), so wird die Nitrosogruppe durch die Nitrogruppe substituiert. Siedendes Phenol substituiert die Nitrosogruppe durch Wasserstoff. Wenn man bei der Darstellung der hoch nitrierten aromatischen Nitramine keine concentrirte Salpetersäure anwendet, oder wenn während der Reaction die Säure verdünnter geworden ist, kann man, wie ich dies in der von Hrn. Pinnow citirten Abhandlung schon betonte, Gemische von Nitraminen und Nitrosaminen bekommen.

Dadurch erklärt sich wahrscheinlich auch, warum es Hrn. Pinnow früher³⁾ nicht gelang, bei der Nitrirung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan das von mir beschriebene Tetranitrodimethyldinitramidodiphenylmethan in reinem Zustande zu bekommen. Bei dieser Reaction werden zwar auch, wie ich dies bei der Nitrirung von Tetramethyldiamidobenzophenon fand, Nitroderivate von Methylanilin gebildet, man kann diese aber ziemlich leicht entfernen.

Buitenzorg (Java); Agriculturchem. Laborat. des bot. Gartens.

183. S. Ruhemann: Einige Beobachtungen in der Pyrazolonreihe.

(Eingegangen am 2. April.)

Nachdem nunmehr durch die kürzlich erschienene Arbeit von Knorr⁴⁾ die durch die falschen Beobachtungen von Rothenburg's hervorgerufene Verwirrung in dem Pyrazolongebiete beseitigt worden ist, möchte ich im Anschluss an meine Untersuchungen über die Verbindungen jener Gruppe noch über einige Versuche berichten.

Zur Gewinnung des Pyrazolons und des 1-Phenyl-5-pyrazolons diene der aus Chloroform und Natriummalonsäureester entstehende Dicarboxyglutaconsäureester. Der Gedanke lag nahe, die Darstellung der Homologen des letzteren Esters aus den alkylirten Derivaten des

¹⁾ Diese Berichte 18, 1487.

²⁾ Compt. rend. 113, 508.

³⁾ Diese Berichte 27, 3164.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 249.