

Wie man sieht, nimmt die Löslichkeit des neutralen Ammoniumformiates in Wasser mit dem Gehalt an Ameisensäure zu. Hieraus

Isotherme des Systems HCO_2NH_4 , H_2O , HCO_2H bei 10° .

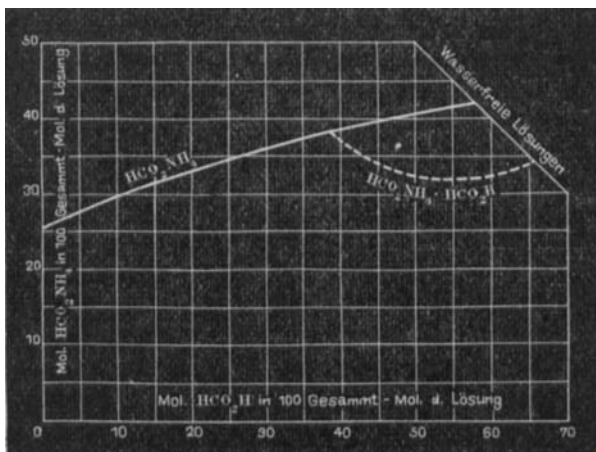


Fig. II.

wird es wahrscheinlich, dass in der Lösung auf Zusatz der Ameisensäure Complexbildung erfolgt, da im anderen Fall nach Nernst¹⁾ die Löslichkeit in Folge Zusatz eines Elektrolyten mit gemeinsamem Ion sinken müsste. In der Existenz einer festen, sauren Verbindung kann man eine Bestätigung dafür sehen.

Charlottenburg, den 21. November 1903.

734. W. Borsche und E. Böcker: Ueber die Constitution der aromatischen Purpursäuren. IV²⁾:

Synthese des 3.5-Dinitro-2-oxytolunitril-4.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

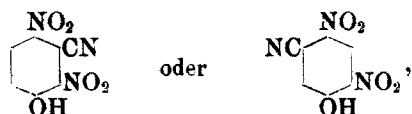
(Eingegangen am 9. December 1903.)

Gewisse mehrfach nitrirte Phenole besitzen, wie seit langem bekannt ist, die Fähigkeit, bei der Behandlung mit Cyankalium in eigenartiger Weise zu reagiren. Sie gehen dadurch glatt in die Kaliumsalze der sogenannten Purpursäuren über, intensiv gefärbte Substanzen,

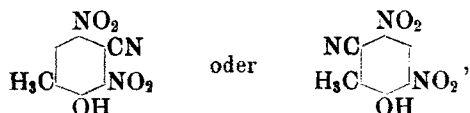
¹⁾ Nernst, Theoretische Chemie 2. Aufl. [1898] S. 492.

²⁾ cf. diese Berichte 33, 2718, 2995 [1900]; 35, 569 [1902].

deren Constitution aber trotz ihrer Zugänglichkeit bisher unbekannt geblieben ist. Erst vor wenigen Jahren ist es dem Einen von uns gelungen, die Schwierigkeiten, die der experimentellen Untersuchung dieser zersetzlichen Körper entgegenstanden, zu überwinden. Er fand, dass bei ihrer Bildung eine der vorhandenen Nitrogruppen zur Nitroso- oder Hydroxylamin-Gruppe reducirt und gleichzeitig Wasserstoff am Benzolkern durch Cyan ersetzt wird. Und zwar stützte sich diese Auffassung des Reactionsverlaufes einerseits auf die Resultate, die eine erneute analytische Untersuchung einiger einfacher Purpurate ergeben hatte, andererseits auf die Thatsache, dass es durch Anwendung geeigneter Oxydationsmethoden gelungen war, die untersuchten Purpurate ziemlich glatt in cyansubstituirte Dinitrophenole überzuführen: aus dem Kaliummetapurpurat (dem Purpurat aus 2,4-Dinitrophenol) wurde ein Dinitrooxybenzonitril,



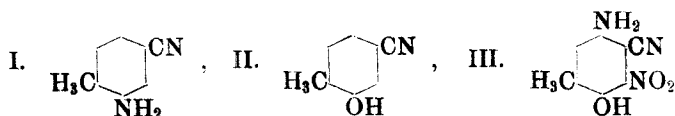
aus dem Dinitro-*o*-kresolpurpurat die entsprechende methyilirte Verbindung,



erhalten.

Uns interessirte vor allem die letztere Substanz, weil sich in ihr aller Voraussicht nach die Stellung der Substituenten auf verhältnissmässig einfache Weise synthetisch bestimmen lassen musste, damit zugleich aber auch die Stellung der Cyangruppe in der Metapurpursäure und verwandten Verbindungen eindeutig festgelegt worden wäre.

Auf welchem Wege dieses Ziel erreicht werden sollte, wurde bereits früher angedeutet. 4-Cyan-*o*-toluidin (I), das zuerst von



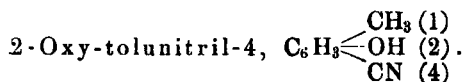
Banse durch Reduction des 4-Cyan-2-nitrobenzylchlorids dargestellt worden ist¹⁾, war durch Diazotiren und Verkochen in das noch unbekannte 4-Cyan-*o*-kresol (II) überzuführen. Dieses musste bei

¹⁾ Diese Berichte 27, 2162 [1894].

energischem Nitriren das 4-Cyan-3,5-dinitro-2-oxy-toluol (III) ergeben, das entweder identisch oder isomer mit dem Nitril sein konnte, das Borsche und Locatelli durch Oxydation des Dinitro-*o*-kresolpurpurates erhalten hatten.

Wir haben diese Reactionsfolge durchgeführt und sind dabei zu einem Präparat gelangt, das in jeder Beziehung mit dem Nitril aus *o*-Kresolpurpurat übereinstimmte. Daraus folgt, dass bei der Einwirkung von Cyankalium auf Dinitro-*o*-kresol (und ebenso wohl bei der Bildung des metapurpursäuren Kaliums) dasjenige Wasserstoffatom durch Cyan ersetzt wird, das sich zwischen den beiden Nitrogruppen befindet. Die früher ausgesprochene Vermuthung über die Stellung der Cyangruppe in der Metapurpursäure und verwandten Verbindungen ist also durch das Experiment bestätigt worden.

Experimentelles.



Zur Darstellung dieser Verbindung gingen wir vom 2-Nitro-tolunitril-4 aus, das am bequemsten durch Einwirkung höchstconcentrirter Salpetersäure auf *p*-Tolunitril erhalten wird. 10 g des Nitro-körpers wurden allmählich in ein warmes Gemisch von 50 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1.18) und 25 g Zinngranalien eingetragen. Nach Vollendung der Reduction wurde stark verdünnt, filtrirt, mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug hinterliess beim Abdestilliren das Amin, das aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 81° sich abschied. Ausbeute 50 pCt. der Theorie.

10 g Amidotolunitril wurden in ca. 200 ccm 10-procentiger Schwefelsäure gelöst, mit einer Lösung von 7.5 g Natriumnitrit diazotirt und dann bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde, ehe es noch völlig erkaltet war, zur Entfernung entstandenen Harzes filtrirt und zur Krystallisation hingestellt.

2-Oxy-tolunitril-4 bildet, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, weisse, bei 99.5° schmelzende Nadeln. Die Ausbeute daran betrug etwa 6 g.

0.1270 g Sbst.: 0.3367 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.1584 g Sbst.: 14.7 ccm N (22°, 755 mm).

C₈H₇ON. Ber. C 72.13, H 5.30, N 10.55.
Gef. » 72.31, » 5.39, » 10.44.



4 g Oxytolunitril wurden unter Kühlung allmählich in 16 cem Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.49 eingetragen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am nächsten Tage hatte sich das Nitirungsproduct zum grössten Theil in langen, gelben Nadeln abgeschieden, der Rest wurde durch Einengen der Mutterlaugen gewonnen. Nach dem Umkrystallisiren aus ganz verdünnter Salpetersäure schmolz die Substanz bei 148°; sie ergab bei der Analyse auf die Formel $C_8H_5ON(NO_2)_2$ stimmende Zahlen:

0.1184 g Sbst.: 0.1858 g CO_2 , 0.0280 g H_2O . — 0.1672 g Sbst.: 0.2648 g CO_2 , 0.0386 g H_2O . — 0.1424 g Sbst.: 23.2 cem N (17.5°, 754 mm).

$C_8H_5O_5N_3$. Ber. C 43.03, H 2.26, N 18.87.

Gef. » 42.83, 43.19, » 2.62, 2.56, » 18.68.

Es lag also in ihr ein Dinitrooxytolunitril vor, und zwar, wie ein directer, eingehender Vergleich beider Präparate bewies, dieselbe Verbindung, die Borsche und Locatelli bei der Oxydation des *o*-Kresolpurpurates mit Salpetersäure bekommen hatten.

Dinitrooxytolunitril entsteht erst bei längerer Einwirkung der Salpetersäure auf das Cyankresol. Wenn man die Nitrirung rechtzeitig unterbricht, gelingt es, auch die als Zwischenproducte der Reaction auftretenden Mononitrokörper zu isoliren. Man lässt zu diesem Zweck die Salpetersäure nur wenige Minuten mit dem Oxytolunitril in Berührung und giesst dann in das doppelte Volumen Eiswasser. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in zwei Isomere zerlegen lässt: das eine scheidet sich in langen, haarfeinen, gelben Nadeln vom Schmp. 141—142° ab, das andere bildet kurze, etwas heller gefärbte Nadelchen, die sich bei 191—193° verflüssigen. Beide liefern bei der Analyse auf die Formel $C_8H_6O.NO_2$ stimmende Werthe und bei weiterem Nitriren dasselbe 3,5-Dinitrooxytolunitril. Sie enthalten also die Nitrogruppe in *o*- resp. in *p*-Stellung zum Hydroxyl, entsprechend den Formeln:



Wir vermuthen, dass Formel I der niedriger schmelzenden Verbindung zukommt, haben aber keine weiteren Versuche darüber angestellt.

Nitro-oxy-tolunitril, Schmp. 141—142°: 0.1086 g Sbst.: 0.2144 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 746 mm).

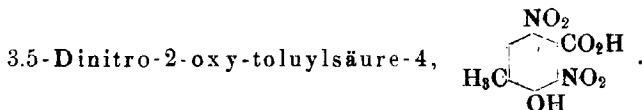
C₈H₆O₃N₂. Ber. C 53.89, H 3.40, N 15.76.

Gef. » 53.88, » 3.40, » 15.61.

Nitro-oxy-tolunitril, Schmp. 191—193°: 0.1018 g Sbst.: 0.2025 g CO₂, 0.0336 g H₂O. — 0.1027 g Sbst.: 14.75 ccm N (23.5°, 744 mm).

C₈H₅O₃N₂. Ber. C 53.89, H 3.40, N 15.76.

Gef. » 54.25, » 3.66, » 15.92.



Da die directe Ueberführung des Dinitroxytolunitrils in die zugehörige Carbonsäure bisher trotz vielfacher Variation der Versuchsbedingungen nicht gelungen ist, haben wir diese im Anschluss an die vorstehend beschriebenen Versuche durch Nitriren der 2-Oxy-toluylsäure-4 dargestellt.

4 g Oxytoluylsäure, aus 4-Cyankresol-2 durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure gewonnen, wurden in 15 ccm eisgekühlter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) gelöst und nach zehn Minuten das Reactionsproduct durch Wasserzusatz ausgefällt. Es krystallisirte aus Alkohol in hellgelben Blättchen, die, sorgfältig getrocknet, bei 200° schmolzen und die Zusammensetzung der erwarteten Dinitroxytoluylsäure besaßen:

0.1000 g Sbst.: 0.1458 g CO₂, 0.0244 g H₂O. — 0.1388 g Sbst.: 14 ccm N (19°, 748 mm).

C₈H₆O₇N₂. Ber. C 39.65, H 2.50, N 11.60.

Gef. » 39.78, » 2.71, » 11.40.

735. A. Hantzsch: Berichtigung zu Hrn. Euler's Abhandlungen über Diazokörper.

(Eingegangen am 7. December 1903.)

Durch die im letzten Hefte dieser Berichte enthaltenen Veröffentlichungen des Hrn. Euler bin ich zu meinem Bedauern nochmals zu einer Richtigstellung genöthigt; denn in der ersten Notiz »über Diazooester«¹⁾ hat Hr. Euler gewisse Aeusserungen von mir missverständlich interpretirt, und in der zweiten Arbeit über »Anilinbasen und Nitritester in alkalischer Lösung«²⁾ auf Grund unrichtig angestellter

¹⁾ Diese Berichte 36, 3835 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 3837 [1903].