

**82. R. H. C. Nevile und A. Winther: Ueber die Stellung der Nitrogruppe in bei Nitrirung von Dibromtoluolen sich bildenden Nitrodibromtoluolen, sowie über einige andere Derivate des Toluols und der Toluidine.**

(Eingegangen am 24. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es erschien uns von Interesse, die Stellung zu ermitteln, welche die Nitrogruppe in den Dibromtoluolen bei Einwirkung von Salpetersäure einnimmt. Nur drei Dibromtoluole liefern bei der Nitrirung Mononitroprodukte allein. Sie mussten zunächst unsere Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Die Tribromtoluole, welche man durch Substitution der Nitrogruppe durch Brom aus ihnen erhalten kann, konnten über diese Frage Aufschluss geben, da alle Tribromtoluole bekannt sind<sup>1)</sup>.

Die aus den Nitrodibromtoluolen entstehenden Amidverbindungen, die wir früher beschrieben haben<sup>2)</sup>, wurden in Diazoperbromide verwandelt und diese durch Erwärmen mit Eisessig in Tribromtoluole übergeführt.

Die Nitroverbindung aus Dibromtoluol 1. 3. 4 liefert in dieser Weise ein Tribromtoluol, das bei 112—113.6° schmilzt und das Tribromtoluol aus Dibromtoluol 1. 2. 5 hat den Schmelzpunkt 111.8 bis 112.8°. Beide stimmen mit dem Tribromtoluol 1. 2. 4. 5. ( $\text{CH}_3 = 1$ ) überein. Schmelzpunkt 111.2—112.8°. Die Nitrogruppe nimmt daher in dem ersteren die Orthostellung zur Methylgruppe und die Parastellung zu dem Bromatom 3, die Metastellung zu dem Bromatom 4 ein. In dem Dibromtoluol 1. 2. 5 vertritt die Nitrogruppe die Parastellung zur Methylgruppe, die Ortho- zu dem einen und die Metastellung zu dem anderen Bromatom. Die schon früher (diese Berichte XIII, 973) ausgesprochene Vermuthung über die Stellung der Nitrogruppe in der Nitroverbindung des Dibromtoluols 1. 2. 5 wird hierdurch bestätigt.

Die Nitroverbindung von Dibromtoluol 1. 2. 3 giebt in obiger Weise eine Substanz, welche bei der Krystallisation aus Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkt 38—44° und Schuppen vom Schmelzpunkt 43—58° liefert neben kleinen in Alkohol wenig löslicher Nadeln, die noch nicht bei 240° schmelzen.

Die Trennung war zu schwierig, so dass nicht entschieden werden konnte, ob das Produkt aus mehreren Tribrom- oder aus Tribrom- und Tetrabromtoluolen, sowie Pentabromtoluol, deren Bildung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 974. Chem. soc. 1880, 451.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 962. Chem. soc. 1880, 429.

durch Einwirkung des Brom bei der Zersetzung des Diazoperbromids veranlasst sein konnte, bestehe.

Die obigen beiden Beispiele zeigen aber zur Genüge, dass es das Bestreben des Bromatoms sowohl als der Methylgruppe ist, die Nitrogruppe in Parastellung zu sich zu bringen, dass die Nitrogruppe aber auch in die Orthostellung zu ihnen treten kann, wenn die Parastellung schon besetzt ist und dass der vereinigte Einfluss von Methyl und einem Bromatom leicht den Widerstand überwindet, den das andere Bromatom dem Eintritt der Nitrogruppe in die Metastellung zu sich entgegensetzt.

Im Anschluss an unsere Abhandlung über die Dibromtoluole (diese Berichte XIII, 962) möchten wir noch einige Verbindungen beschreiben, die sich unschwer aus den bei jener Untersuchung gewonnenen Körpern darstellen und deren Constitutionen leicht aus den für diese ermittelten sich herleiten liessen. Bromnitrotoluol, 1(CH<sub>3</sub>), 2(Br), 4(NO<sub>2</sub>) wurde aus Bromnitrotoluidin 1.2(B<sub>2</sub>), 4(NO<sub>2</sub>), 5(NH<sub>2</sub>) durch Entfernung der Amidogruppe erhalten. Es krystallisirt in Nadeln, die bei 74—75° schmelzen. Aus diesem entsteht das Orthobromparatoluidin, Schmelzpunkt 25—26°, durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Bei Zusatz von Brom zu der salzsauren Lösung dieses Bromtoluidins wird Tribromparatoluidin 1(CH<sub>3</sub>), 2.3.4(NH<sub>2</sub>).5 als weisser Niederschlag gewonnen, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 82.5—83° krystallisirt.

Verwandelt man Dibromparanitrometatoluidin 1.2.4.5.6 (CH<sub>3</sub> = 1), Schmelzpunkt 125—130°, in Diazoperbromid und zersetzt dieses durch Erwärmen mit Eisessig, so erhält man das in weissen Nadeln krystallisirende Tribromparanitrotoluol 1.2.4(NO<sub>2</sub>).5.6 vom Schmelzpunkt 105.8—106.8°. Dieses liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure und Fällen mit Wasser Tribromparatoluidin 1.2.4.5.6. Durch Lösen in Aether, Fällen mit starker Salzsäure und Waschen mit Aether wird es von dem Tribromnitrotoluol befreit. Das salzsaure Salz wird durch warmes Wasser oder kohlen-saures Natron zersetzt, mit Wasserdampf destillirt und aus Alkohol krystallisirt. Es bildet Nadeln, die bei 118—118.6° schmelzen.

Die Lösung von Dibromparatoluidin 1.2.4.6 in Salzsäure liefert beim Zusatz von Brom einen Niederschlag von Tetrabromparatoluidin, feine Nadeln, die bei 226—227° schmelzen.

Wir schliessen hier eine Tabelle des vorhergehenden und einiger in der früheren Abhandlung erwähnter Körper an.

Bromnitrotoluole				Monobromtoluidine				
CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Br	Schmelzp.	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Br	Schmelzp.	Schmelzp. der Acetylverbindung
1	2	3	4) flüssig **	1	2	3	4) flüssig **	—
1	2	4	2) 44.4—45.2°	1	2	4	2) 30—32°	—
1	2	5? oder 3	1) 55°	1	2	5	2) 55—56°	156—157°
1	2	6	—	1	2	6	—	—
1	3	2	—	1	3	2	—	—
1	3	4	2) 31—32°	1	3	4	2) 30—32°	113.7—114.6°
1	3	5	2) 81—81.8°	1	3	5	2) 35.5—36°	167—168°
1	3	6	4) 76.3°	1	3	6	2) 78—79°	—
1	4	5	—	1	4	5	2) flüssig	117.5°
1	4	6	4) 74—75°	1	4	6	4) 25—26°	—

  

Dibromnitrotoluole					Dibromtoluidine					
I <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Br	Br	Schmelzp.	CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Br	Br	Schmelzp.	Schmelzp. der Acetylverbindung
	2	3	4	2) 86.6—87.5° *	1	2	3	4	2) 97—98°	*
	2	3	5	—	1	2	3	5	2) 45—46°	—
	2	3	6	—	1	2	3	6	—	—
	2	4	5	—	1	2	4	5	—	—
	2?	4	6	4) 80—81° *	1	2	4	6	—	—
	2	5	6	—	1	2	5	6	—	—
	3	2	4	—	1	3	2	4	—	—
	3	2	5	4) 69.5—70.2°	1	3	2	5	4) 72.5—73.1°	144—145°
	3	2	6	—	1	3	2	6	4) 33—35°	—
	3	4	5	4) 62—63.6°	1	3	4	5	4) 58—59°	162—163°
	3	4	6	—	1	3	4	6	2) 74.6—75.5°	—
	3	5	6	—	1	3	5	6	4) 86.4°	204—205°
	4? 6?	2	3	4) 56.5—57.5° *	1	4? 6?	2	3	4) 52—53°	*
	4	2	5	4) 87—89°	1	4	2	5	4) 84.6—85°	—
	4	2	6	4) 56.8—57°	1	4	2	6	4) 87—88°	—
	4	3	5	—	1	4	3	5	2) 73°	—

Tribromtoluole							Tribromnitrotoluol						
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Br	Br	Br	Schmp.	Schmelzp. der Acetyl- verbindung	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Br	Br	Br	Schmp.	
1	3	4	5	6	<sup>4</sup> ) 96—96.8	<sup>4</sup> ) 171—173	1	4	2	5	6	<sup>4</sup> ) 105.8—106.	
1	3	2	4	6	<sup>3</sup> ) 100—101.6	<sup>4</sup> ) 179—181	Tetrabromtoluidine						
1	3	2	5	6	<sup>4</sup> ) 93—94		CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	Br	Br	Br	Br	Schmp.
1	4	2	3	5	<sup>4</sup> ) 82.5—83		1	2	3	4	5	6	<sup>4</sup> ) 223—22
1	4	2	3	6	<sup>4</sup> ) 118—118.6		1	3	2	4	5	6	
							1	4	2	3	5	6	
Bromnitrotoluidine							Dibromnitrotoluidin						
CH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	Br	Schmp.	Acetverb.		CH <sub>3</sub>	Br	Br	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	Schmp.	
1	2	5	3	<sup>4</sup> ) 180.3—181.3	210.5	1	2	6	4	5		<sup>4</sup> ) 124—130'	
1	2	3	5	<sup>3</sup> ) 143									
1	4	3	5	<sup>2</sup> ) 64—65									
1	3	4	6	<sup>4</sup> ) 179—181 <sup>o</sup>									
1	3	6	5	<sup>4</sup> ) 87—88?		*							

- Erhalten aus Dibromtoluolen durch Nitrierung und Reduktion.
- \*\* Siehe aromatische Amidosulfosäuren diese Berichte XIII.
- <sup>1</sup>) Dargestellt von anderen Forschern und nicht von uns untersucht.
- <sup>2</sup>) Dargestellt von anderen Forschern und als richtig befunden.
- <sup>3</sup>) Verschieden von den Resultaten anderer Forscher.
- <sup>4</sup>) Von uns zuerst dargestellt.

### 83. O. Wallach und Ernst Schulze: Ueber Basen der Oxalsäurereihe.

(Eingegangen am 25. Februar; verlesen von Hrn. A. Pinner.)

Ein nicht unerhebliches Hinderniss für die Gewinnung der besonders interessanten höheren homologen Glieder aus der Gruppe der „Oxaline“ besteht in der Schwierigkeit, die es hat, die höheren primären Aminbasen in einigen Mengen darzustellen.

Die Hofmann'sche Methode, noch sehr brauchbar für die Darstellung von Aethylamin, liefert bekanntlich mit steigendem Kohlenstoffgehalt der zur Verwendung kommenden Alkylverbindungen immer überwiegender sekundäre und tertiäre Amine. Wir haben es uns daher, nach manchen bis jetzt erfolglos gebliebenen Versuchen, brauchbare