

sulfat; endlich durch Digestion von Gyps mit Lösungen von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat (von letzterem ist ein grosser Ueberschuss zu nehmen). Auf das letztere Verhalten möchte sich ein Verfahren gründen lassen, um aus unreinen Materialien Produkte von ziemlich constantem Ammoniak- und Kaligehalte im Grossen zu bereiten.

Die den obigen Salzen analogen Natriumsalze scheinen nicht zu existiren; wenigstens sind alle meine Bemühungen, dieselben zu erhalten, gescheitert, obwohl die Versuche auf die mannigfaltigste Weise variirt wurden.

In der That werden die oben erwähnten Doppelsalze durch gesättigte Lösungen von Natriumsulfat unter Abscheidung von krystallisiertem Gyps zersetzt, wie sich leicht unter dem Mikroskop verfolgen lässt. Eben so verhalten sich gesättigte Lösungen von Chlornatrium, Chlorammonium, Ammoniumnitrat und Natriumnitrat. Um eine Lösung von Gyps zu verhüten, wurden bei diesen Versuchen die mit Gyps gesättigten Lösungen dieser Salze benutzt. Bei der Abscheidung durch Chlornatriumlösung wurden die charakteristischen Zwillingkrystalle des Gypses beobachtet.

Wird in einer mit Gyps gesättigten Salzlösung durch Eintragen und Lösen eines andern Salzes (Calciumsulfat und Magnesiumsulfat eignen sich am besten) die Löslichkeit des Calciumsulfats verringert, so wird bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur stets Gyps gefällt; niemals wurde unter diesen Umständen bei meinen Versuchen eine Fällung von Anhydrit wahrgenommen. Anders verhalten sich kochende Salzlösungen, aus welchen unter diesen Umständen Anhydrit gefällt wird. Am leichtesten und schönsten gelingt dieser Versuch mit einer mit Kochsalz und Gyps gesättigten Lösung und mit Magnesiumsulfat. Bei gewöhnlicher Temperatur wird Gyps erhalten, aus der kochenden Lösung fällt Anhydrit, beide in deutlichen, mikroskopischen Krystallen, welche unter dem Mikroskop sehr leicht zu unterscheiden sind. Der so erhaltene, mit etwas Chlornatrium verunreinigte Anhydrit ergab, nachdem derselbe zwischen Filtrirpapier wiederholt stark ausgepresst war, einen Glühverlust von $\frac{1}{2}$ pCt.

513. Th. Friederici: Ueber die Einwirkung von Wasserstoff auf Metanitroparatrichloroacetyluid und Metanitroparavaleryluid.

[Auszug aus des Verf. Inaug-Dissert. Göttingen.]

(Eingegangen am 7. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da Metanitroparacetyluid nach Versuchen Hobreckers¹⁾ bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in eine Anhydrobase von der Zusammensetzung

¹⁾ Diese Berichte V, 920.



übergeht, so stand zu erwarten, dass auch das Einwirkungsprodukt der Trichloressigsäure auf Metanitroparatoluidin bei der Amidirung eine der oben erwähnten ähnliche Anhydroverbindung liefern würde. Diese Erwartung hat sich indess nicht bestätigt.

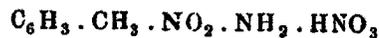
Bei der von mir über diesen Gegenstand unternommenen Untersuchung benutzte ich als Ausgangsmaterial Trichloracetylchlorid und Metanitroparatoluidin, welches letztere ich mir nach der Vorschrift Kelbes¹⁾ darstellte.

Ueber die Eigenschaften des genannten Körpers existiren mehrere falsche Angaben, die ich an dieser Stelle berichtigen möchte. Das Metanitroparatoluidin schmilzt bei 114° C. Es krystallisirt aus verdünnter, alkoholischer Lösung in ziegelrothen, glänzenden Blättern, aus concentrirter Lösung in feinen Nadeln oder langen, dicken Prismen. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich in Gestalt rother, aus Krystallnadeln bestehender Flocken. Mässig concentrirte Salzsäure löst es namentlich beim Erwärmen leicht auf; aus der erkaltenden Lösung schießt in hellgelben, gut ausgebildeten Prismen das Chlorhydrat an, das durch Wasser augenblicklich in Nitrotoluidin und Salzsäure gespalten wird. Der Chlorgehalt des Salzes betrug nach der Analyse 18.5 pCt., während sich derselbe aus der Formel

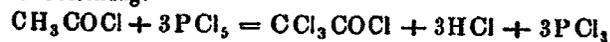


zu 18.8 pCt. berechnet.

Auch das durch Wasser ebenfalls leicht zersetzliche Nitrat wurde dargestellt und analysirt; es bildet sechsseitige, stark glänzende, hellgelbe Täfelchen oder feine Nadeln. Seine Analyse zeigte vollkommene Uebereinstimmung mit der Formel



Das Trichloracetylchlorid (Siedep. 118°) stellte ich mir anfangs nach der Gleichung:



dar. Später benutzte ich zu seiner Gewinnung die Friedel'sche Reaction, indem ich trocknes Salzsäuregas über ein erhitztes Gemenge von Trichloressigsäure und Phosphorpentoxyd leitete und die in der Vorlage sich verdichtende Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterwarf.

Beide Methoden lieferten annähernd gleiche Ausbeuten. Aus Trichloressigsäure und Phosphorpentachlorid war das in Rede stehende Chlorid desshalb nicht erhaltbar, weil es von dem gleichzeitig entste-

¹⁾ Inaug.-Dissert., Göttingen.

henden Phosphoroxychlorid wegen des benachbarten Siedepunktes nicht hätte getrennt werden können.

Darstellung des Metanitroparatrichloracettoluids.

Metanitroparatoluidin und Trichloracetylchlorid wirken schon beim Vermischen heftig auf einander ein.

Die Reaction wird vorthellhaft im zugeschmolzenen Glasrohr vorgenommen und durch Erwärmen im Wasserbade beschleunigt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Salzsäuregas in Strömen.

Der noch flüssige Röhreninhalt wird in sehr verdünnte, wässrige, warme Sodalösung hineingegossen, und die namentlich beim Umrühren alsbald erstarrende, gelbe Masse nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten setzt die Lösung, die nicht zu concentrirt sein darf, das Metanitroparatrichloracettoluid in hellgelben, stark glänzenden, sechsseitigen Blättern oder langen, platten Prismen ab. Einmal umkrystallisirt schmilzt der Körper constant zwischen 54 und 55° C. (uncorr.).

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für		Gefunden
	C ₈ H ₇ .CH ₂ .NO ₂ .NH.CO.CCl ₃		
C ₉	108	36.3 pCt.	36.2 pCt.
H ₇	7	2.4 -	3.2 -
N ₂	28	9.4 -	9.3 -
Cl ₃	106.5	35.8 -	35.0 -
O ₃	48	16.1 -	
	297.5	100.0 pCt.	

Reduction des Nitrotrichloracettoluids.

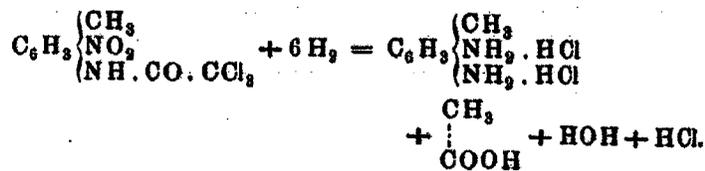
In heisser, alkoholischer Lösung wird Nitrotrichloracettoluid von Zinn und conc. Salzsäure leicht reducirt. Nach Beseitigung des Zinns durch Schwefelwasserstoff nimmt die Lösung beim Eindampfen allmählig eine tiefrothe Farbe an und setzt schliesslich dunkle, meist zu Krusten vereinigte, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln eines salzsauren Salzes ab, die durch Umkrystallisiren rein erhalten werden können.

Der Chlorgehalt der Verbindung betrug nach der Analyse 36.8 pCt.

Das durch Zusatz von Schwefelsäure zu der conc. Lösung des Chlorhydrats erhaltbare Sulfat krystallisirt in gut ausgebildeten, glasglänzenden, farblosen, an der Luft sich röthenden Tafeln.

Die Schwefelbestimmung ergab 14.6 pCt. S.

Die erhaltenen Zahlen characterisirten die untersuchten Verbindungen als Salze des Toluylendiamins (salzsaures Toluylendiamin erfordert 36.4 pCt. Cl, schwefelsaures Toluylendiamin 14.5 pCt. S) und bewiesen, dass bei der Amidirung des Nitrotrichloracettoluids Spaltung eingetreten war im Sinne folgender Gleichung:



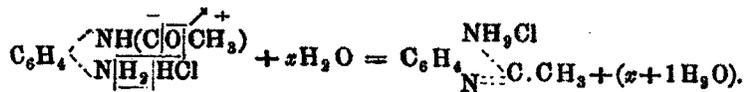
Die erwartete Anhydrobase



hätte als Chlorhydrat 49.7 pCt. Cl, als Sulfat 5.4 pCt. S erfordert.

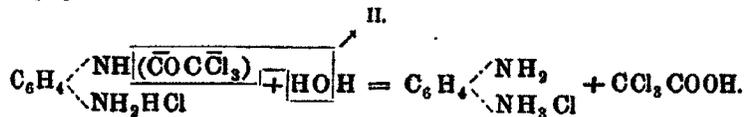
Es scheint aus dieser Untersuchung hervorzugehen, dass bei der Amidirung der durch einbasische Säuregruppen gesäuerten Orthonitramidoverbindungen je nach der Stärke der sauren Natur der Säuregruppe folgender Unterschied in der Umsetzung stattfindet:

I.

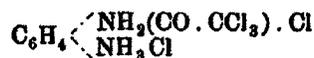


Hier wird also trotz der Anwesenheit von Wasser dennoch Wasser abgespalten.

II.



In diesem Fall wird die stark saure CCl_3CO -Gruppe durch das an der NH_2 -Gruppe haftende, saure Chloratom, oder wahrscheinlicher durch die an beiden Stickstoffatomen haftenden, sauren Chloratome



so gelockert, das sie leicht mit der OH-Gruppe des Wassers als Trichloressigsäure austritt und dadurch dem freigewordenen Wasserstoff Platz macht.

Im Anschluss an die eben mitgeteilte Arbeit habe ich das Verhalten des Valerylchlorids gegen Nitrotoluidin einer Prüfung unterzogen und durch Reduction des dabei entstehenden Produkts eine Anhydrobase darzustellen gesucht.

Metanitroparavaleryltoluid lässt sich in ganz ähnlicher Weise erhalten, wie die entsprechende Verbindung der Trichloressigsäure. Es bildet lange, feine, farblose Nadeln, die zwischen 88 und 89° C. (uncorr.) schmelzen.

Analytische Resultate:

		Berechnet für		Gefunden
		$C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_4H_9$		
C_{12}	144	61.0	pCt.	60.9 pCt.
H_{16}	16	6.8	-	7.2 -
N_2	28	12.0	-	11.9 -
O_3	48	20.3	-	—
		236		100.1 pCt.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure geht der Körper in Anhydrovaleryldiamidotoluol über. Man verfährt hierbei am besten folgendermassen. Die vom überschüssigen Zinn abgegossene, etwas eingedampfte Lösung wird mit einem Ueberschuss von Binatriumcarbonat versetzt. Es scheidet sich dabei ein Gemenge von Zinnhydroxydul und freier Base ab, welche letztere durch heissen Alkohol ausgezogen werden kann. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Eindampfen ein dunkelgelbes Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Anhydrovaleryldiamidotoluol bildet farblose, stark glänzende, meist zu Büscheln vereinigte, kurze Prismen; es schmilzt bei $145-146^\circ C.$ (uncorr.), doch geht dem eigentlichen Schmelzen in der Regel ein Erweichen voraus. In höherer Temperatur ist der Körper unzersetzt flüchtig. Von Wasser wird er nicht gelöst. In Alkohol ist er zerfliesslich; auch in Säuren löst er sich, scheidet sich aber beim Einengen der Lösungen unverändert in Gestalt heller Oeltröpfchen wieder ab.

Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

		Berechnet für		Gefunden
		$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ N \\ NH \end{array} \right\} C \cdot C_4H_9$		
C_{12}	144	76.6	pCt.	75.8 pCt.
H_{16}	16	8.5	-	8.9 -
N_2	28	15.0	-	15.5 -
		188		100.1 pCt.
				100.2 pCt.

Obwohl die durch den Versuch gefundenen Zahlen mit den berechneten nicht völlig übereinstimmen, so steht es meiner Ansicht nach doch ausser allem Zweifel, dass die vorliegende Verbindung nichts anderes als die nach der Theorie zu erwartende Anhydrobase ist.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche sind auf Vorschlag des Hrn. Prof. Hübner unternommen und im Göttinger Universitätslaboratorium ausgeführt worden.