

einer mit Kältemischung umgebenen Hofmann'schen Vorlage verdichtet. Die Waschflasche erwärmt sich leicht etwas, so dass man sie zweckmässig in ein Becherglas mit kaltem Wasser einstellt. Bei den Verbindungen muss Glas an Glas stossen; die Dichtungen stellt man am besten nur durch Gummischlauchstücke her.

Das Phosgen verdichtet sich sehr leicht, da es mit keinerlei anderen Gasen verunreinigt ist. Wenn alles Oleum eingetroppt ist und die Gasentwicklung nachlässt, erhitzt man den Rundkolben noch 5 Minuten auf freier Flamme zum Sieden, um das gelöste Phosgen auszutreiben. Die Ausbeute an rohem Kohlenoxychlorid entspricht 90 pCt. der Theorie. Man rectificirt das Destillat, indem man das Siedegefäss mit der Hand erwärmt, das gasförmige Phosgen nochmals durch Schwefelsäure streichen lässt und in einer Kältemischung condensirt. Ein wenig Tetrachlorkohlenstoff und Pyrosulfurylchlorid, die das rohe Phosgen verunreinigen, bleiben bei der Rectification zurück.

Als Rückstand der Phosgenbereitung hinterbleibt im Rundkolben eine bräunliche, aus Pyrosulfurylchlorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ und Chlorsulfonsäure $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ bestehende Flüssigkeit, die durch Destillation gereinigt wird. Das Gemisch der beiden Schwefelsäurechloride stellt dann eine an der Luft rauchende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt $130\text{--}150^\circ$ dar, die wegen ihrer guten sulfurirenden Eigenschaften¹⁾ als Nebenproduct im Laboratorium willkommen sein wird.

Halle a/S., 27. Juli 1893.

383. Richard Möhlau und R. Berger: Ueber die Einführung der Phenylgruppe in cyclische Verbindungen mittels Diazobenzol.

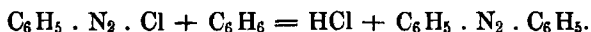
[Mitgetheilt von R. Möhlau.]

(Eingegangen am 3. August.)

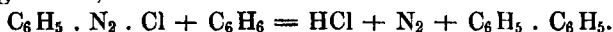
Unter der Voraussetzung, dass äquivalente Mengen eines Diazosalzes, z. B. eines Diazochlorids, und einer cyclischen Verbindung, z. B. eines aromatischen Kohlenwasserstoffes, mit einander in Wechselwirkung treten, kann offenbar ein dreifacher Reactionsvorgang sich vollziehen.

Entweder vereinigt sich das Chloratom des Diazochlorids mit einem Wasserstoffatom des Kohlenwasserstoffes zu Chlorwasserstoff und es entsteht ein Azokörper, z. B.:

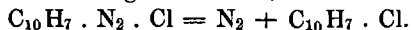
¹⁾ Für die Chlorsulfonsäure ist die energische sulfurirende Wirkung allgemein bekannt; für das Pyrosulfurylchlorid haben Heumann und Köchlin (diese Berichte 16, 483) diese Eigenschaft nachgewiesen.



Oder es findet neben der Chlorwasserstoffbildung eine Elimination von Stickstoff statt, zu Folge deren ein Product resultirt, welches die beiden cyclischen Reste in durch Kohlenstoff vermittelter Bindung enthält, z. B.:



Endlich kann das Diazochlorid einer intramolecularen Reaction unterliegen, bei welcher Stickstoff als solcher abgespalten und gechlorter Kohlenwasserstoff gebildet wird, z. B.:



Die zunächst auf feste salzsaure Salze von Diazokohlenwasserstoffen sich erstreckende Untersuchung hat ergeben, dass von den drei angedeuteten Reactionsweisen die letzte dann und ausschliesslich Platz greift, wenn das Diazochlorid einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthält, oder wenn, wie im Diazonaphtalinchlorid, der vorhandenen eine zweite cyclische Kohlenstoffkette angelagert ist; dass im Allgemeinen aber die beiden letzten Reactionsarten neben einander verlaufen, während die erste kaum zur Geltung gelangt.

Aus Vorstehendem ergibt sich die Möglichkeit, die Phenylgruppe an Stelle von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff in cyclische Verbindungen mittels Diazobenzolchlorid einzuführen.

Eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, wie Benzol, Toluol, Diphenyl, Naphtalin konnten diesem Substitutionsprocess mit Erfolg unterworfen werden. Auch das dem Benzol so nahe stehende Thiophen, ferner Pyridin und Chinolin erwiesen sich der Phenylirung zugänglich.

Ehe wir nun zur Beschreibung der einzelnen Versuche übergehen, möchten wir noch bemerken, dass die Einwirkung der Diazochloride auf die cyclischen Verbindungen im Allgemeinen stets nach dem gleichen Verfahren vorgenommen wurde.

Eine Suspension des Chlorids in einem Ueberschuss der cyclischen Verbindung wurde in einem Rundkolben am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald die Entwicklung von Stickstoff (und Salzsäure) begann, wurde keine Wärme mehr zugeführt, vielmehr wurde bei zu lebhafter Einwirkung gekühlt und erst gegen Ende der Reaction wieder erwärmt, so lange noch Gasentwicklung deutlich wahrnehmbar war.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe und das Thiophen reagiren sehr träge, die Reaction wird jedoch lebhaft und zugleich wird die Ausbeute günstig beeinflusst, wenn man dem Gemisch etwas synthetisches Aluminiumchlorid¹⁾ hinzufügt. Bei der Umsetzung mit Pyridin und Chinolin ist die Gegenwart von Aluminiumchlorid überflüssig.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3521.

Experimenteller Theil.

1. Diazobenzolchlorid und Benzol: Bildung von Diphenyl und Chlorbenzol.

Das Product der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ist eine dunkelfarbige Flüssigkeit, welche zur Entfernung des Chloraluminiums mit Wasser geschüttelt wurde. Hierauf unterwarfen wir die Benzollösung der fractionirten Destillation und wechselten die Vorlage, sobald ein Tropfen des Destillates beim Abkühlen erstarrte.

Das erste Destillat enthielt Chlorbenzol, welches durch wiederholte Fractionirung daraus isolirt werden konnte. Auf eine Ausbeutestimmung musste verzichtet werden, weil sich eine völlige Trennung aller chlorhaltigen Antheile vom begleitenden Benzol nicht bewerkstelligen liess.

Das die zweite Fraction bildende Destillat wurde alsbald fest. Zur Reinigung wurde das krystallinische Product aus Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so chlorfreie, weisse, blättrige Krystalle von Diphenyl vom Schmelzpunkt 70.5° .

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{10}$.

Procente: C 93.51, H 6.49.

Gef. » » 93.65, » 6.48.

Die Ausbeute an Diphenyl betrug 33 pCt. vom Gewicht des angewendeten Anilins.

Culmann und Gasiorowsky¹⁾ erhielten bei der Zersetzung von Diazobenzolchlorid und Diazobenzolformiat mit Zinnchlorür in wässriger Lösung 4 bzw. 9 pCt. der angewendeten Menge Anilin an Diphenyl.

Gattermann²⁾ gewann durch Zerlegung von Diazobenzolsulfat in wässrig-alkoholischer Lösung mittels Kupferpulver bis zu 22 pCt. Diphenyl.

Die gleiche Ausbeute erreichten wir durch Einwirkung von festem Diazobenzolsulfat auf überschüssiges Benzol. Dabei wurde das Sulfat in kleinen Portionen in das angewärmte Benzol eingetragen und die Beendigung der Stickstoffentwicklung jedesmal abgewartet. Die von der abgespaltenen Schwefelsäure getrennte Benzollösung hinterliess beim Abdunsten sofort reines Diphenyl.

2. Diazobenzolchlorid und Toluol: Bildung von Phenyltolyl und Chlorbenzol.

Wegen der heftigen Reaction trägt man zweckmässig das Diazobenzolchlorid, mit wenig Toluol gut angerührt, allmählich in mit Aluminiumchlorid versetztes, angewärmtes Toluol unter häufigem Umschütteln ein und erhitzt zuletzt bis zum Sieden.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 40, 97.

²⁾ Diese Berichte 23, 1226.

Aus dem Reactionsproduct konnte durch fractionirte Destillation neben unverändertem Toluol und gebildetem Chlorbenzol ein gelb-farbiges, oberhalb 200° siedendes Oel isolirt werden. Dasselbe war noch etwas chlorhaltig und wurde daher über Natrium destillirt.

Die rectificirte, nun farblose Flüssigkeit siedete zwischen 258 und 265° .

Sie besitzt einen an Diphenyl erinnernden Geruch und erstarrt nicht, wenn sie während zwölf Stunden einer Temperatur von -20° ausgesetzt wird.

Ihre Zusammensetzung entspricht derjenigen des Phenyltolyls.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}$.

Procente: C 92.86, H 7.14.

Gef. » » 92.60, » 7.18.

Oxydation. Um über die Bestandtheile des offenbar aus einer Mischung isomerer Phenyltolyle bestehenden Productes Aufschluss zu erhalten, wurde zunächst eine Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 : 3) durchzuführen versucht. Da jedoch die Einwirkung auch nach dreitägigem Sieden damit eine nur sehr geringe war, wurde diese Methode verlassen, dafür das in verdünnter Natronlauge suspendirte Oel unter häufigem Schütteln mit einer fünfprocentigen Kaliumpermanganatlösung versetzt und davon solange hinzugefügt, bis auch in der Wärme keine Entfärbung mehr eintrat. Die hierauf durch schweflige Säure entfärbte Oxydationsflüssigkeit wurde zur Entfernung unangegriffenen Kohlenwasserstoffs mit Aether ausgeschüttelt, nach Abtrennung davon die wässrige Schicht mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und diese wiederum mit Aether durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdunsten einen weissen, festen Rückstand, welcher an kohlensaures Ammon nur einen kleinen Theil abgab.

Das rückständige Product krystallisirte aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt $217.5-218^{\circ}$ und erwies sich mit *p*-Diphenylcarbonsäure identisch.

Für die Zusammensetzung unseres Phenyltolyls folgt hieraus, dass dasselbe zum Theil aus *p*-Phenyltolyl besteht. Letzteres wird von Carnelley, welcher es einerseits durch Pyrocondensation von Benzol und Toluol¹⁾, andererseits aus *p*-Bromtoluol und Brombenzol nach der Fittig'schen Methode erhielt²⁾, als eine Flüssigkeit vom Siedepunkt $263-267^{\circ}$ beschrieben, welche bei -2 bis -3° krystallinisch erstarrt, während nach Barbier³⁾ das durch Behandeln eines Gemenges von Brombenzol und flüssigem Bromtoluol mit Natrium dargestellte Phenyltolyl den Siedepunkt $258-260^{\circ}$ besitzt. Unser

¹⁾ Jahresber. 1876, 419.

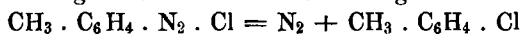
²⁾ Journal of the chemical Society 37, 706.

³⁾ Diese Berichte 7, 1548.

Phenyltolyl zeigt den Siedepunkt 258—265°. Wir vermuthen daher, dass es aus einem Gemenge von *p*- und *o*-Phenyltolyl besteht. Leider ist uns nicht gelungen, in dem Oxydationsproduct neben der *p*-Diphenylcarbonsäure die isomere Orthosäure aufzufinden.

3. Diazo-*o*- und *p*-toluolchlorid und Benzol: Bildung von *o*- und *p*-Chlortoluol.

Die Erwartung, reines *o*- und *p*-Phenyltolyl durch Einwirkung von Diazo-*o*-toluolchlorid bzw. Diazo-*p*-toluolchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu gewinnen, hat sich nicht erfüllt. Wir erhielten neben unangegriffenem Benzol ausschliesslich *o*- bzw. *p*-Chlortoluol. Demnach hat sich bei der Zerlegung der Diazo-toluolchloride lediglich die durch die Gleichung:



wiedergegebene intramoleculare Umsetzung vollzogen.

Als wir statt des Benzols Toluol anwandten, bildeten sich gleichfalls nur die Chlortoluole.

4. Diazobenzolchlorid und Diphenyl: Bildung von *p*-Diphenylbenzol, Isodiphenylbenzol und Chlorbenzol.

In 85 g geschmolzenes Diphenyl wurde unter zeitweisem Zusatz von im Ganzen 20 g Aluminiumchlorid eine aus 110 g salzsaurem Anilin und 100 g Isoamylnitrit bereitete Menge Diazobenzolchlorid allmählich eingetragen. Sobald die lebhafte Stickstoff- und Salzsäureentwicklung zu Ende war, wurde das dunkelfarbige, noch flüssige Reactionsproduct mit Benzol versetzt, die Benzollösung mit Wasser durchgeschüttelt, von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und der fractionirten Destillation unterworfen.

Es wurden vier Fractionen erhalten.

Die erste, bis 127° siedende, bestand aus chlorhaltigem Benzol; die zweite ging von 127—137° über und schied beim Erkalten Diphenyl aus, von dem abfiltrirt wurde. Das Filtrat ergab nach mehrfacher Rectification Chlorbenzol vom Siedepunkt 128° bei 752 mm Druck.

Die dritte Fraction siedete von 240—280° und bestand im Wesentlichen aus Diphenyl. Von den angewendeten 85 g wurden 42 g reines Diphenyl zurückerhalten.

Die vierte Fraction siedete oberhalb 320°. Die Gesamtmenge des destillirten Productes betrug 18 g. Es erstarrte in der Kälte zu einer mit etwas öligler Substanz durchsetzten krystallinischen Masse. Dieselbe wurde in einer reichlichen Menge kochenden Alkohols aufgenommen, worauf sich aus der klaren Lösung beim Erkalten 3.8 g schneeweisser Krystalle vom Schmelzpunkt 204° abschieden. Sie wurden aus Benzol nochmals umkrystallisirt und bildeten nun Blättchen vom Schmelzpunkt 205°.

Die Verbindung erwies sich als *p*-Diphenylbenzol.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}$.

Procente: C 93.91, H 6.09.

Gef. « » 93.97, » 6.11.

Die vom Diphenylbenzol abfiltrirte alkoholische Lösung wurde allmählich mit Wasser verdünnt. Dabei fiel zuerst ein öliges Körper aus. Sobald eine Probe auf weiteren Wasserzusatz eine mehr flockige Fällung zeigte, wurde die von der öligen Ausscheidung getrennte Flüssigkeit unter Zusatz von Thierkohle gekocht, filtrirt und das Filtrat nach dem Erkalten mit viel Wasser versetzt. Der nun ausfallende flockige Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Diese Verbindung bildete büschelförmig vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 85° und besass ebenfalls die Zusammensetzung des Diphenylbenzols.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}$.

Procente: C 93.91, H 6.09.

Gef. » » 93.68, » 6.24.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann in Eisessig.

Moleculargewicht: Ber. 230.

Gef. 225.

Seinen Eigenschaften gemäss war der Kohlenwasserstoff identisch mit dem nach G. Schultz¹⁾ bei der Pyrocondensation von Benzol neben Diphenyl und *p*-Diphenylbenzol auftretenden Isodiphenylbenzol.

Ein durch die Güte des Hrn. Schultz ermöglichter directer Vergleich ergab in der That die vollkommene Identität beider Verbindungen.

5. Diazobenzolchlorid und Naphtalin: Bildung von α - und β -Phenylnaphtalin und von Chlorbenzol.

Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Naphtalin ist in einer besonderen Notiz vor Kurzem berichtet worden²⁾.

Zur Ergänzung der dort angeführten Literatur ist noch nachzutragen, dass Erlenmeyer³⁾ das β -Phenylnaphtalin durch Erhitzen von Phenylmilchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° erhalten hat.

Sodann war uns ebenfalls entgangen, dass Smith⁴⁾ in einer neueren Publication gegenüber Zincke⁵⁾ seine Behauptung aufrecht

¹⁾ Ann. d. Chem. 174, 233; 203, 129.

²⁾ Diese Berichte 26, 1196.

³⁾ Diese Berichte 13, 304. Vergl. auch v. Miller und Rhode, diese Berichte 23, 1078. ⁴⁾ Diese Berichte 24, Ref. 722.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 240, 143.

erhält, dass beim Leiten der Dämpfe von Naphtalin und Brombenzol durch eine rothglühende Röhre β -Phenylnaphtalin vom Schmelzpunkt 101° entsteht, welches in das bei 110° schmelzende Chinon überführbar ist.

Ganz kürzlich ist es auch Bamberger und Chattaway¹⁾ gelungen, die Angabe von Graebe²⁾ und Schmidt³⁾, dass sich bei der Destillation von Chrysochinon über erhitzten Natronkalk Phenylnaphtalin bildet, zu bestätigen. Sie haben dasselbe in analoger Weise aus Chrysensäure gewonnen und mit β -Phenylnaphtalin identisch befunden. Den Schmelzpunkt desselben geben diese Forscher zu 102 bis 102.5° an.

Wir haben unser Product nochmals auf seinen Schmelzpunkt geprüft und finden 101.5° .

6. β -Diazonaphtalinchlorid und Benzol: Bildung von β -Chlornaphtalin.

Die Einwirkung der beiden Diazonaphtalinchloride auf Benzol wurde in der Erwartung in Aussicht genommen, auf diese Weise gleichfalls zu den beiden Phenylnaphtalinen zu gelangen.

Bezüglich der Ausgangsmaterialien sei vorbemerkt, dass uns die Darstellung von festem α -Diazonaphtalinchlorid nicht gelungen ist, dagegen erhielten wir die β -Verbindung in guter Ausbeute, als wir einer gut gekühlten, ätherischen Isoamylnitritlösung eine äquivalente Menge fein pulverisirtes, salzsaures β -Naphtylamin, welches mit Alkohol zu einem nicht zu dicken Brei angerührt war, allmählich hinzufügten. Die Diazotirung vollzieht sich in wenigen Minuten. Man filtrirt das gebildete Diazochlorid, wäscht es mit kaltem Aether und trocknet es im evacuirten Exsiccator.

Als wir nun das β -Diazonaphtalinchlorid mit Benzol unter Zugabe von Aluminiumchlorid erwärmten, die lebhafte Reaction vorübergehen liessen und die Benzollösung aufarbeiteten, restirte nach dem Abdestilliren des Benzols eine durch nebenbei gebildetes Benzolazonaphtalin geröthete, alsbald erstarrende, chlorhaltige Masse. Zur Entfernung des Azokörpers wurde das Product in Alkohol gelöst und mit etwas Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure bis zur Entfärbung erwärmt. Nach Abdunsten des Alkohols, Waschen mit Wasser und Trocknen ging die Substanz bei der Destillation von 245 — 260° und bei Wiederholung derselben in der Hauptsache bei 250 — 252° über.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirte der Körper in voluminösen, blättrigen, perlmutterglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 57 — 58° .

¹⁾ Diese Berichte 26, 1745. ²⁾ Diese Berichte 6, 66.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 9, 285.

Es war demnach β -Chlornaphtalin gebildet worden, welches aus dem β -Diazonaphtalinchlorid durch Abspaltung von Stickstoff entstanden war.

Chlorbestimmung: Ber. für $C_{10}H_7 \cdot Cl$.

Procente: Cl 21.79.

Gef. » » 21.42.

Die Ausbeute betrug 42 pCt. des angewendeten β -Naphtylamins.

7. Diazobenzolchlorid und Thiophen: Bildung von β -Phenylthiophen.

Ein Gemisch von Diazobenzolchlorid und Thiophen reagirt in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei Wasserbadtemperatur lebhaft auf einander ein, wobei Stickstoff und Salzsäure entweichen. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product mit Wasser behandelt und mit Wasserdampf destillirt. Erst ging unverändertes Thiophen über, hierauf folgte ein Körper, welcher im wässrigen Destillat, theilweise schon im Kühler, fest wurde. Derselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dann destillirt und schliesslich nochmals umkrystallisirt.

Die Verbindung bildet silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt $56-57^\circ$. Der Siedepunkt liegt bei 254° . Ihre Zusammensetzung entspricht derjenigen eines Phenylthiophens.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8S$.

Procente: C 75.00, H 5.00, S 20.00.

Gef. » » 75.05, » 5.25, » 19.86.

Dieses Phenylthiophen ist, wie schon aus dem abweichenden Schmelzpunkt ($56-57^\circ$ gegenüber $40-41^\circ$) hervorgeht, von Paal's α -Phenylthiophen¹⁾ wesentlich verschieden. In ihm liegt sehr wahrscheinlich das von der Theorie angedeutete isomere β -Phenylthiophen vor.

Es ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und besitzt einen angenehmen, aber von demjenigen des α -Phenylthiophens verschiedenen, aromatischen Geruch. In kaltem Wasser ist es unlöslich, spurenweise löslich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in ausserordentlich feinen, winzigen, silberglänzenden Blättchen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfliesslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Ligroin. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sich der Körper fest und krystallinisch ab. (Unterschied vom α -Phenylthiophen, welches aus diesen Mitteln ölig herauskommt und erst nach einiger Zeit krystallisirt.)

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung rothorange gefärbt und in der Kälte mit gelber Farbe gelöst. Die gleiche Reaction liefert das α -Phenylthiophen, jedoch ist die Lösung weniger

¹⁾ Kues und Paal, diese Berichte 19, 3141.

intensiv gefärbt. Wasser scheidet das β -Phenylthiophen aus der schwefelsauren Lösung ebenfalls unverändert wieder ab.

Bei der Indopheninreaction sind die zeitlich aufeinanderfolgenden Färbungen: grünlich, olive, indigblau, dunkelblau zu beachten. Bei der gleichen Reaction mit α -Phenylthiophen tritt erst eine blauviolette, dann dunkelblaue Farbe auf.

Verschieden sind auch die Erscheinungen, welche sich bei Anwendung der Laubenheimer'schen Reaction zeigen.

Löst man in 5 ccm Phenanthrenchinonlösung (0.5 g Phenanthrenchinon in 100 ccm Eisessig) β -Phenylthiophen und setzt der Lösung unter Kühlung 5 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu, so erfolgt alsbald in oliver Flüssigkeit eine Abscheidung bräunlicher Flocken. Giesst man dieselbe nach 5 Minuten in Wasser, so scheiden sich grüne Flocken ab, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Letztere Lösung scheidet beim Verdünnen mit Wasser wieder grüne Flocken ab.

Führt man denselben Versuch mit α -Phenylthiophen aus, so bemerkt man bei vorsichtigem Zusatz der Schwefelsäure zunächst das Auftreten einer wieder verschwindenden violetten Färbung, dann die Abscheidung braunvioletter Flocken in dunkelvioletter Flüssigkeit. Giesst man nach 5 Minuten in Wasser, so scheiden sich graue Flocken ab, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe lösen. Die Gesammlösung ist olivfarbig. Beim Verdünnen mit Wasser tritt erst eine rothviolette Färbung auf, dann erfolgt Abscheidung hellgrauer Flocken.

Von unserem Körper ist ferner eine von Renard¹⁾ als Phenylthiophen beschriebene Verbindung verschieden, welche derselbe durch Leiten der Dämpfe von Toluol und Schwefel durch ein rothglühendes Rohr erhalten hat. Er beschreibt dieselbe als in weissen, glänzenden Blättchen krystallisirend, bei 170° schmelzend, leicht sublimirend, gegen 330° siedend, wenig löslich in kaltem, leichter löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger löslich in Aether. Mit Isatin und Schwefelsäure liefere sie eine blaue, mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure eine grüne Färbung.

In Anbetracht des hohen Schmelzpunktes halten wir es nicht für unmöglich, dass diese Verbindung durch Condensation eines Phenylthiophens entstanden ist.

Hrn. Paal sprechen wir für die freundliche Ueberlassung einer Probe seines Phenylthiophens, die uns die vergleichenden Versuche ermöglichte, unseren verbindlichsten Dank aus.

¹⁾ Compt. rend. 109, 699.

8. Diazobenzolchlorid und Pyridin: Bildung von α - und γ -Phenylpyridin.

Pyridin und Diazobenzolchlorid wirken sehr heftig auf einander ein, so dass man zweckmässig das mit Pyridin gut angerührte Diazobenzolchlorid allmählich in das angewärmte Pyridin einträgt. Nachdem der Stickstoff entwichen war, wurde die Reaktionsmasse mit Salzsäure übersättigt und zur Reinigung mit Aether ausgeschüttelt. Die abgetrennte, saure, wässrige Lösung wurde hierauf mit Natronlauge übersättigt und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Aethers wurde das restirende basische Oel fractionirt destillirt. Zuerst ging unverändertes Pyridin über, dann folgte ein schwach gelbliches Oel, welches bei ungefähr 0° theilweise erstarrte. Es wurde der flüssige vom festen Körper durch schnelles Absaugen getrennt und es wurden die Operationen des Kühlens und Filtrirens so oft wiederholt, als sich in der Flüssigkeit noch Krystalle zeigten.

Die feste Verbindung wurde aus heissem Wasser, worin sie sich löste, umkrystallisirt und schied sich daraus in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 50—53° ab. Mit Wasserdämpfen war sie vollkommen flüchtig. Bei näherer Untersuchung stellte sich die interessante Thatsache heraus, dass hier ein krystallisirtes Gemenge von α - und γ -Phenylpyridin vorlag. Wir erkannten dies zuerst an der verschiedenen Krystallisation (Nädelchen und Körner) des Platindoppelsalzes. Die Trennung wurde in Folge der verschiedenen Löslichkeit der Pikrate in Alkohol möglich. Das Pikrat des α -Phenylpyridins ist nämlich in heissem Alkohol bedeutend leichter löslich als dasjenige des γ -Phenylpyridins. Als daher die alkoholische Lösung der festen Verbindung vom Schmelzpunkt 50—53° mit einer kalt gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung vereinigt wurde, schied sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, welcher in der zur Lösung nöthigen Alkoholmenge bei Siedetemperatur aufgenommen wurde. Beim Erkalten schieden sich zuerst feine, gelbe Nädelchen ab, welche den von Hantzsch¹⁾ für das γ -Phenylpyridin-pikrat angegebenen Schmelzpunkt 195—196° zeigten; später folgten etwas besser ausgebildete gelbe Nadeln, welche den von Skraup und Cobenzl²⁾ am Pikrat des α -Phenylpyridins beobachteten Schmelzpunkt 169—171° besaßen.

Die flüssige Verbindung wurde nochmals fractionirt destillirt; die Hauptmenge siedete bei 265—267°.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_9N$.

Procente: C 85.16, H 5.81, N 9.03.

Gef. » » 85.39, » 5.93, » 9.25.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1519.

²⁾ Monatshefte für Chemie 4, 472.

Sie lieferte ein völlig einheitlich, in hellorange gelben, feinen Nadelchen krystallisirendes Platindoppelsalz und war demnach und in Berücksichtigung ihrer sonstigen Eigenschaften reines α -Phenylpyridin.

Die Ausbeute betrug 18 pCt. α -Phenylpyridin und 3 pCt. α - und γ -Phenylpyridin vom Gewicht des angewendeten salzsauren Anilins.

9. Diazobenzolchlorid und Chinolin: Bildung von Bz. 1-(*o*)-Phenylchinolin.

Wegen der Heftigkeit der Reaction wurde bei der Vereinigung von Diazobenzolchlorid mit Chinolin wie bei der Darstellung von Phenylpyridin verfahren.

Das Reactionsproduct lieferte nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chinolins bei weiterem Destilliren ein gelbes Oel, welches bei einem Druck von 187 mm einen Siedepunkt von 283° , bei einem Druck von 80 mm einen Siedepunkt von $268-276^{\circ}$ zeigte.

Das Oel erstarrte nicht, wenn es während 12 Stunden einer Temperatur von -15 bis -20° ausgesetzt wurde. Bei Berührung mit Luft färbte es sich dunkler und röthlich. Es besitzt eine schwache, grüne Fluorescenz. Mit verdünnten Säuren vereinigt es sich zu leicht löslichen Salzen, welche in verdünnter Lösung eine bläuliche Fluorescenz zeigen.

Alle diese Eigenschaften theilt es mit dem von La Coste und Sorger¹⁾ aus *o*-Amidodiphenyl gewonnenen *o*-Phenylchinolin.

Aus einer heissen, alkoholischen Lösung unserer Base schied eine alkoholische Pikrinsäurelösung beim Erkalten ein Pikrat von der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot C_9H_6N \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ in kleinen, gelben Nadeln ab, welche sich bei 150° bräunten und unscharf bei 210° schmolzen.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{14}N_4O_7$.

Procente: C 58.07, H 3.22, N 12.90.

Gef. » • 58.58, » 3.34, » 12.98.

Die Ausbeute an Phenylchinolin betrug 39 pCt. des angewendeten salzsauren Anilins.

Wir beabsichtigen, die Untersuchung der Einwirkung fester Diazokörper auf cyclische Verbindungen fortzusetzen.

Dresden, Technische Hochschule.

¹⁾ Ann. d. Chem. 230, 40.