

Lässt man eine methylalkoholische Lösung des Jodhydrates von Amidobenzylmethylsulfid mit Jodmethyl oder eine Lösung der freien Base in Jodmethyl einige Tage stehen, so scheiden sich Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Holzgeist als Trimethylsulfin-jodid erkannt wurden.

29. O. Kühling: Ueber den Ersatz der Isodiazogruppe durch cyclische Reste. II.

(Eingegangen am 8. Januar.)

In meinen früheren Mittheilungen über den gleichen Gegenstand (diese Berichte 28, 41 und 523) habe ich angenommen, dass bei der unter Stickstoffabspaltung und Bildung von Diphenylderivaten verlaufenden Einwirkung von *p*-Nitrophenylnitrosaminatrium auf cyclische Verbindungen der nach Abspaltung der Diazogruppe entstandene Rest in die Parastellung zum Substituenten der cyclischen Verbindung bezw. in die γ -Stellung des Pyridinkerns tritt. Die weiteren Untersuchungen haben indess gezeigt, dass das loc. cit. beschriebene Nitrophenylpyridin nicht in der γ -, sondern in der α -Stellung substituirt ist, und dass wahrscheinlich in allen anderen Fällen neben den di-*para*- gleichzeitig das *ortho*-*para*-Derivat gebildet wird. Ein direchter Nachweis für die letztere Annahme ist für die Producte der Einwirkung der Diazoverbindung auf Nitrobenzol geliefert worden; die Versuche, welche den Constitutionsnachweis für die aus Toluol entstandenen Verbindungen bringen sollten, haben bisher nicht zum Ziel geführt, sollen aber in anderer Richtung wieder aufgenommen werden. Die Producte aus Benzaldehyd, Acetophenon, Benzoëster, Phenetol und Benzylalkohol wurden in zu geringer Menge erhalten, um eine weitere Verarbeitung zu gestatten. — Im Anschluss an die angedeuteten Untersuchungen habe ich noch die Einwirkung von Nitrophenylnitrosaminatrium auf Chinolin und Naphtalin studirt und beschreibe unten kurz die Reactionsproducte; über die Stellung des eingeführten Nitrobenzolrestes im Chinolin- bzw. Naphtalinkern haben weitere Versuche zu entscheiden.

Einwirkung von Nitrophenylnitrosaminatrium auf Nitrobenzol.

Die Componenten wurden in der früher (diese Berichte 28, 524) beschriebenen Weise durch Vermittlung von Eisessig zur Condensation gebracht und das überschüssige Nitrobenzol mit Wasserdampf abdestillirt. Die zurückbleibende verharzte Masse wurde mit Alkohol ausgekocht und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Beim Erkalten

der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich weisse nadelförmige Krystalle ab, welche zur weiteren Reinigung wiederholt aus starkem Alkohol umkrystallisiert werden. Die erhaltene Verbindung ist in kaltem Alkohol sehr schwer und auch in heissem nicht leicht löslich. Von Aether wird sie leicht aufgenommen. Sie schmilzt bei 229°. Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit hinreichender Genauigkeit mit denen des von Fittig (Ann. d. Chem. 124, 276) hergestellten *p*-*p*-Dinitrodiphenyl (Schmp. 233°) überein.

Aus der Mutterlauge krystallisiert auf Wasserzusatz eine zweite Verbindung, welche gelbliche Nadeln bildet, in Alkohol wesentlich leichter löslich ist als das eben beschriebene Product und bei 92 bis 93° schmilzt. Das ebenfalls von Fittig beschriebene *o*-*p*-Dinitrodiphenyl zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und den Schmelzpunkt 93.5°.

Nitrophenyltolyl, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Der von mir und später von Bamberger beschriebene krystallisierte Körper (diese Berichte 28, 43, 403) vom Schmp. 103—104° stellt wahrscheinlich die Dipara-Verbindung, das neben demselben entstehende, ebenfalls von uns beiden beobachtete ölige Isomere vermutlich das *o*-*p*-Derivat



dar. Ein direchter Nachweis für diese Annahme ist, wie aus den unten mitgetheilten Thatsachen hervorgeht, bisher nicht erbracht. Es soll jedoch jetzt versucht werden, durch Vermittlung der Amidophenyltolyle zu bekannten Verbindungen zu gelangen.

Nitrophenylbenzoësäure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Nitrophenyltolyl vom Schmp. 103—104° wird in eine siedende wässrige Lösung von überschüssigem Kaliumpermanganat eingetragen und die Mischung mehrere Stunden im Sieden erhalten. Das überschüssige Permanganat reducirt man durch Alkohol, saugt vom Braунstein ab und säuert die Lösung an. Es scheiden sich weisse Flocken aus, welche, aus stark verdünntem siedenden Alkohol umkrystallisiert, in spissigen, häufig sternförmig vereinigten Nadeln erhalten werden. Die Säure ist sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Sie schmilzt bei 222—225°.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Procente: C 64.16, H 3.70.

Gef. » » 64.23, » 4.18.

Die sehr beständige Verbindung scheint von der diese Berichte 28, 526 beschriebenen, übrigens nicht reinen Verbindung verschieden zu sein.

Amidophenylbenzoësäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Beim Kochen mit Zinn und 10 proc. Salzsäure geht Nitrophenylbenzoësäure allmählich in Lösung. Die überschüssige Salzsäure wird durch Abdampfen verjagt und die Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat vom Schwefelzinn hinterlässt beim Verdampfen concentrisch grupperte Nadeln des Salzsäuresalzes der Amidosäure, welche aus der nicht zu verdünnten Lösung desselben durch Natriumacetat abgeschieden wird. Die Säure fällt als weisses Krystallpulver und wird aus siedendem Wasser in kurzen, feinen Nadeln, aus verdünntem Alkohol in dünnen, weissen Blättchen erhalten. Sie schmilzt nicht ganz scharf bei 106—110° unter theilweiser Zersetzung und ist in kaltem Wasser, Aether und kaltem Benzol wenig, in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Leichter wird sie von Alkohol, sehr leicht von Säuren und Alkalien aufgenommen.

Analyse: Ber. für $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Procente: N 6.57.

Gef. » » 6.95.

Beim Behandeln der Säure mit Aethylnitrit, absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure entstand unter Stickstoffentwicklung statt der erwarteten krystallinischen Phenylbenzoësäure eine ölige Säure, auf deren Untersuchung aus Mangel an Material verzichtet werden musste.

Amidophenylpyridin, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$.

Das in der letzten Mittheilung (diese Berichte 28, 527) beschriebene Nitrophenylpyridin wird beim Behandeln mit Zinn und 25 proc. Salzsäure spontan reducirt.

Die filtrirte und eingeeengte Lösung scheidet compakte Krystalle des Zinndoppelsalzes der neuen Base ab. Letztere werden in üblicher Weise entzinnt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Abdampfen das salzsaure Salz des Amidophenylpyridins in weissen Krystallen, welche in Alkohol gelöst und aus der gelben Lösung durch Aether als weisses mikrokristallinisches Pulver erhalten werden.

Analyse: Ber. für $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot 2\text{HCl}$.

Procente: Cl 29.09.

Gef. » » 29.49.

In concentrirter Salzsäure löst sich das Salz farblos auf, beim Verdünnen wird die Lösung gelb, wobei vernuthlich das einsäurige Salz gebildet wird. Die sehr leicht oxydirbare Base scheidet sich aus der Lösung des Salzes auf Zusatz von Alkali in röthlichen Flocken ab, welche zur Vermeidung vollständiger Verharzung möglichst schnell mit Aether extrahirt und in dieser Lösung mit alkoholischer Pikrinsäure behandelt werden. Das so erhaltene Pikrat bildet ein gelbes

Krystallpulver, welches nach mehrmaligem Umkristallisiren aus siedendem Alkohol in schönen gelben Krystallen gewonnen wird, die unscharf bei 210° schmelzen.

Die freie Base erhält man durch Zersetzen dieses Pikrats mit verdünnter Schwefelsäure. Die Aetherlösung derselben hinterlässt eine halbfeste Masse, welche beim Aufstreichen auf Porzellan weiss und fest wird. Beim Aufnehmen in Alkohol und Behandeln der Lösung mit Wasser scheidet sich die Base in feinen, weissen, sich schnell roth färbenden Blättchen ab. Schmp. $101-102^{\circ}$. Zur Analyse reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Zur Ermittlung der Constitution wurde das Chlorhydrat der Base in absolut alkoholischer Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Das nach beendeter Stickstoffentwicklung durch Abdampfen erhaltene Product wird mit Wasserdampf destillirt. Es geht ein hellgelbes, nicht erstarrendes Oel über, dessen alkoholische Lösung auf Zusatz von Pikrinsäure hellgelbe Krystalle abscheidet, die aus heissem Alkohol in concentrischen Nadeln erhalten werden. Dies Pikrat beginnt bei 169° zu sintern und ist bei 173° vollständig geschmolzen. Genau das gleiche Verhalten zeigt das von Skraup und Cobenzl (Monatshefte 4, 472) beschriebene α -Phenylpyridin, dessen Identität mit dem vorliegenden Product dadurch erwiesen wurde. — γ -Phenylpyridin, dessen Entstehung ursprünglich erwartet wurde, ist krystallinisch, sein Pikrat schmilzt bei $195-196^{\circ}$.

Nitrophenylchinolin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N}$.

Die Verbindung wurde aus Nitrophenylnitrosaminatrium und Chinolin durch Eisessig hergestellt. Das harzige Reactionsproduct wird in Benzollösung mit Ligroin behandelt, dann in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht, aus der Lösung durch Wasser gefällt und schliesslich aus wenig siedendem Alkohol krystallisiert. Es bildet gelbe Krystallaggregate, ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol und Aether, etwas schwerer in Alkohol. Es schmilzt nach vorherigem Sintern bei $158-160^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{N}$.

Procente: N 11.20.

Gef. » » 10.81.

Nitrophenylchinolin löst sich in concentrirten Säuren schon in der Kälte unter Gelbfärbung der Lösung. Die Färbung verschwindet beim Verdünnen. Verdünnte Säuren nehmen die Verbindung erst beim Erwärmen auf.

Nitrophenylnaphtalin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$.

Getrocknetes Nitrophenylnitrosaminatrium wird in geschmolzenes Naphtalin eingetragen und das Gemenge allmählich mit Eisessig versetzt. Nach beendeter Reaction wird das unveränderte Naphtalin mit

Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand wiederholt mit siedendem Alkohol extrahirt. Die Lösung scheidet beim Stehen verharzte Krystalle ab. Man reinigt dieselben durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Thierkohle und krystallisiert sie schliesslich aus starkem Alkohol um. Die neue Verbindung bildet hellorange gefärbte Nadelchen, ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether. Sie schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 129°.

Analyse: Bär. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$.

Procente: C 76.80, H 4.80.

Gef. » » 77.12, » 5.23.

Berlin, Technische Hochschule.

30. Ch. Gundlich und E. Knoevenagel: Ueber Derivate des Dihydromonochlorbenzols und ihre Dehydrirung.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Früher machte der eine von uns gemeinschaftlich mit A. Klages an diesem Orte Mittheilung über eine Synthese von 1.3-Chlortoluol und 1.3.5-Chlorxytol aus den entsprechenden Dihydroverbindungen¹⁾; später wurden noch weitere Derivate des 1.3.5-Chlorxytols aus seiner Dihydroverbindung gewonnen²⁾. Die heutige Mittheilung dient zur Ergänzung der dort erzielten Resultate in der Reihe des *m*-Cymols, des *m*-Isobutyltoluols und des *m*-Hexyltoluols.

Dihydromonochlor-*m*-cymol.

(Methyl-1-isopropyl-3-chlor-5-cyclohexadien.)

Lässt man auf Methyl-1-isopropyl-3-cylohexenon-5 (früher 3-Methyl-5-isopropyl-4₂-keto-*R*-hexen³⁾) Phosphorpentachlorid einwirken, so entsteht zunächst ein Dichlorid des Ketons, welches in diesem Falle jedoch unbeständig ist; es spaltet sofort Salzsäure ab und geht in das beständige Dihydrochlor-*m*-cymol über.

Zur Darstellung des Körpers wurden 10 g (1 Mol.) Keton in 30 g trocknem Chloroform gelöst und 14 g (etwas mehr als 1 Mol.) Phosphorpentachlorid allmäthig eingetragen. Sobald das Phosphorpentachlorid in Lösung gegangen ist, werden die gebildete Salzsäure und das Phosphoroxychlorid durch Evacuiren unter gleichzeitigem Erwärmen auf ca. 50° abgetrieben. Der Rückstand wird in Eiswasser

¹⁾ Diese Berichte 27, 3019. ²⁾ Diese Berichte 28, 2044.

³⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 288, 328 und 289, 133.