

489. Frédéric Reverdin: Ueber die Wanderung des Jodatoms in den Anisol- und Phenetol-Derivaten.

[2. Mittheilung¹⁾].

(Eingegangen am 5. November.)

Wir haben bereits früher die Thatsache bekannt gemacht, dass bei der Nitrirung von *o*-Jodanisol und *p*-Jodanisol sich als Hauptproduct in beiden Fällen das *o*-Jod-*p*-Nitranisol bildet, infolge einer Wanderung des Jodatomes im Falle des *p*-Jodanisols.

Wird das *p*-Jodanisol in der angegebenen Weise nitriert, so bildet sich noch nebenbei ein Derivat, welches bei 73° schmilzt und dessen Constitution dem *p*-Jod-*o*-Nitranisol entspricht; wir haben seitdem das zweite theoretisch mögliche Isomere dargestellt, nämlich das *p*-Jod-*m*-Nitranisol $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot NO_2 \cdot J$ (1, 3, 4), welches aus Benzin oder aus Alkohol in rothen bei 62° schmelzenden Nadeln krystallisiert, in Chloroform und Essigsäure löslich, in Wasser unlöslich ist. Dieses Derivat wurde durch die Zersetzung der Diazo-Verbindung des *m*-Nitro-*p*-Anisidins, $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ (1, 3, 4), Schmelzpunkt 122—123°, mittels Jodkalium dargestellt. Jenes Nitroanisidin hat bereits Hähle²⁾ beschrieben und seine Constitution bestimmt.

Wir selbst haben diese Base erhalten durch Verseifung (mittels alkoholischen Kalis) des Nitro-*p*-Acetanisidids, welches man leicht darstellen kann, indem man *p*-Acetanisidid mit verdünnter Salpetersäure (11 pCt.) zum Sieden erhitzt.

Das *m*-Nitro-*p*-Acetanisidid, $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot NO_2 \cdot N^HC₂H₃O$ (1, 3, 4), bildet schöne gelbe Nadeln, die bei 117° schmelzen, und krystallisiert aus Alkohol oder Wasser. In der Wärme ist es löslich in Alkohol, Wasser, Benzin und Essigsäure, in der Kälte löst es sich in Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O_4N_2$.

Procente: N 13.33.

Gef. » » 13.42.

Die entsprechende durch Verseifen erhaltene Base lieferte durch Verkochen ihrer Diazo-Verbindung mit Alkohol das *m*-Nitranisol, was die oben angeführte Constitution bestätigt.

Derivate des Phenetols.

Wir haben bei der Nitrirung des *p*-Jodphenetols dieselbe Wanderung des Jodatomes beobachtet wie bei der Nitrirung von *p*-Jodanisol. Die Bereitungsart der verschiedenen Körper, deren wir uns bei diesen Untersuchungen bedienten, war ganz die gleiche, wie die-

¹⁾ Diese Berichte 29, 997. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem., 2. Serie, 43. 63.

jenige der entsprechenden Anisol-Derivate. Wir begnügen uns damit, die Verbindungen zu beschreiben, indem wir betreffs der Details der Ausführung auf unsere erste Mittheilung verweisen.

Ortho-Jodphenetol, $C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot J$ (1, 2), bildet ein schweres Oel, unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, leicht flüchtig mit Wasserdampf, von durchdringendem Geruch. Siedepunkt: 245° unter 735.5 mm Druck.

***o*-Jod-p-Nitrophenetol**, $C_6H_3 \cdot OC_2H_5 \cdot J \cdot NO_2$ (1, 2, 4), das Hauptproduct bei der Nitrirung von *o*-Jodphenetol, bildet nach mehrmaligem Umkristallisiren aus Alkohol schöne gelbe Nadeln, die bei 96° schmelzen. Es ist leicht löslich in Benzol, Aether, Essigäther; in der Wärme löst es sich auch in Alkohol und Ligroin, ebenfalls in verdünnter Essigsäure, woraus es nach dem Erkalten auskristallisiert.

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_3JN$.

Procente: N 4.77.

Gef. » » 4.84.

Das Chlorhydrat des *o*-Jod-p-Phenetidins, $C_6H_3 \cdot OC_2H_5 \cdot J \cdot NH_3Cl$, durch Reduction des vorigen Körpers erhalten, kristallisiert in schönen weissen, seidenglänzenden Nadeln; seine Lösung zeigt mit Eisenchlorid nach einigen Augenblicken eine roth-violette Färbung.

Das Sulfat ist sehr schwer löslich in Wasser, löst sich aber in heissem Alkohol, woraus es nach dem Erkalten in schönen weissen Nadeln krystallisiert.

Das Pikrat, welches leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser ist, löst sich in warmem Wasser und fällt nach Abkühlung in gelben Nadeln aus, welche bei 180° sich zu zersetzen beginnen.

Der entsprechende Thiobarnstoff krystallisiert aus Alkohol und schmilzt bei 163° .

Das Acetyl-Derivat krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen Täfelchen, welche löslich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure, unlöslich in Benzin und sehr wenig löslich in Wasser sind; sie schmelzen bei 146° .

Analyse: Ber. für $C_8H_8 \cdot OC_2H_5 \cdot J \cdot NH(C_2H_3O)$.

Procente: N 4.59.

Gef. » » 4.71.

Das Condensationsproduct von *o*-Jod-p-Phenetidin und Chlordinitrobenzol, $C_6H_3 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot NO_2$ (1, 2, 4), krystallisiert aus Essigäther und schmilzt bei 172° .

Para-Jodphenetol, $C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot J$ (1, 4). Diese Verbindung, durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt, bildet zuerst ein

schweres Oel, welches nach dem Abkühlen fest wird. Es stellt weisse, bei 29° schmelzende Krystalle dar, welche bei 249° bis 250° unter einem Druck von 729 mm destilliren; es ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, sehr leicht löslich in Aether und Chloroform.

Sein Nitroderivat hat bei der Analyse folgendes Resultat geliefert:
Analyse: Ber. für C₈H₈O₃JN.

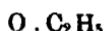
Procente: N 4.77.

Gef. » » 4.93.

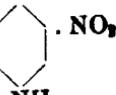
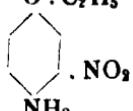
Es besitzt genau dieselben Eigenschaften wie das *o*-Jod-*p*-nitrophenetol, welches wir eben beschrieben haben, und zeigt auch in allen seinen Derivaten, welche wir bereitet haben, vollständige Uebereinstimmung damit. Nach der Analogie der Erscheinungen, welche bei der Nitrirung von *p*-Jodanisol beobachtet wurden, kann man sonach schliessen, dass das Hauptproduct der Reaction die Constitution des *o*-Jod-*p*-nitrophenetols, C₈H₈.O C₂H₅.J.NO₂ (1, 2, 4), besitzt, welches infolge einer Wanderung des Jodatoms aus der Stellung 4, wo es sich zu Anfang befand, in die Stellung 2 entsteht.

Wir haben außerdem noch durch Zersetzung der Diazoverbindung des *o*-Jod-*p*-phenetidins mittels Jodkalium das Dijodphenetol, C₈H₈.O C₂H₅.J.J (1, 2, 4), dargestellt, welches, nachdem es mit Wasserdampf übergetrieben ist, am besten aus Benzin krystallisiert; es krystallisiert daraus in grossen durchscheinenden Prismen, die bei 51° schmelzen, unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Alkohol, Essigsäure und in Benzin sind.

Man kennt unter den Mononitroderivaten des *p*-Jodphenetols das *p*-Jod-*m*-nitrophenetol, C₈H₈.O C₂H₅.NO₂.J (1, 3, 4), welches Häble (*loc. cit.*) darstellte, indem er das *p*-Jod-*m*-nitrophenol äthylirte. Wir haben dasselbe bei 63.5° schmelzende Product erhalten durch Einwirkung von Jodkalium auf diazotirtes *o*-Nitrophenetidin. Das betreffende *o*-Nitrophenetidin vom Schmp. 113° wurde schon von Autenrieth und Hinsberg dargestellt; es besitzt



die Constitution:



welche — zweifellos irrthümlicher Weise — in dem Handbuch der organischen Chemie von Beilstein, Bd. II, S. 732, angegeben ist; in der That hat es durch Eliminirung der Amidogruppe das *m*-Nitrophenetol geliefert und nach Substitution der Amidogruppe durch Jod das *p*-Jod-*m*-nitrophenetol von Häble.

Untersuchungen über Nitrirung der Brom- und Chlor-Derivate des Anisols.

Ich habe mir in meiner ersten Mittheilung Untersuchungen über die Nitrirung der verschiedenen bromirten und chlorirten Derivate des Anisols vorbehalten, in der Absicht, zu prüfen, ob die Brom- und Chlor-Atome ebenfalls einer Wanderung fähig sind, und habe nun festgestellt, dass dies nicht der Fall ist.

Das Ortho-Bromanisol, $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot Br$ (1, 2), von Michaelis u. Geissler¹⁾ beschrieben, liefert bei der Nitrirung durch Eintragen zweier Theile in ein Gemisch von 1 Theil Essigsäure und 1 Theil Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.5 und Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur, ein Mononitroderivat, nämlich das

o-Brom-*p*-nitranisol, $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot Br \cdot NO_2$ (1, 2, 4), vom Schmp. 105°; dasselbe hatte schon Staedel²⁾ erhalten, indem er *o*-Brom-*p*-nitrophenol, welches durch Einwirkung von Brom auf *p*-Nitrophenol entsteht, ätherificirte.

Das *p*-Bromanisol, $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot Br$ (1, 4), wurde von Körner³⁾ und von Henry⁴⁾ beschrieben; ich kann den Angaben dieser Autoren hinzufügen, dass es in einem Gemisch von Eis und Salz erstarrt, um nachher wieder bei + 9 bis + 10° zu schmelzen. Dieses Derivat liefert durch Nitrieren unter denselben Bedingungen wie sie oben angeführt wurden, das

p-Brom-*o*-nitranisol, $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot Br \cdot NO_2$ (1, 4, 2), Schmp. 85—86°, welches ebenfalls Staedel erhielt, indem er *p*-Brom-*o*-nitrophenol, durch Einwirken von Brom auf *o*-Nitrophenol gewonnen, ätherificirte.

Das *o*-Chloranisol, $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot Cl$ (1, 2), von Fischli⁵⁾ und von Gattermann⁶⁾ dargestellt, liefert bei der Nitrirung ein

o-Chlor-*p*-nitranisol, $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot Cl \cdot NO_2$ (1, 2, 4), welches schon von den genannten Autoren erhalten worden ist. Man bereitet dasselbe, indem man 1 Theil rauchender Salpetersäure von 1.4 specifisches Gewicht in das gleiche Gewicht von *o*-Chloranisol einfließen lässt. Das Gemisch erhitzt sich, nachdem man es der gewöhnlichen Temperatur überlassen, und die Reaction beendigt sich von selbst. Das *o*-Chlor-*p*-nitranisol bildet in reinem Zustande weisse Nadeln, die bei 95° schmelzen. Man kann analog der Einwirkung von Salpetersäure auf *o*-Jodanisol und *o*-Bromanisol annehmen, dass dieses Derivat die hier angeführte Constitution besitzt.

Das *p*-Chloranisol, $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot Cl$ (1, 4), schon von verschiedenen Autoren beschrieben, liefert durch Nitrirung unter den-

¹⁾ Diese Berichte 27, 256.

²⁾ Ann. d. Chem. 217, 66.

³⁾ Ann. d. Chem. 137, 200.

⁴⁾ Diese Berichte 2, 711.

⁵⁾ Diese Berichte 11, 1463.

⁶⁾ Diese Berichte 28, 2869.

selben Bedingungen wie oben ein Mononitroderivat, welches sich von dem vorhergehenden durch die Form seiner Krystalle, durch etwas geringere Löslichkeit in Benzin und durch höheren Schmelzpunkt unterscheidet. Analog dem Nitroderivate des *p*-Bromanisols besitzt diese Verbindung sehr wahrscheinlich die Constitution des

p-Chlor-*o*-nitranisols, $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot Cl \cdot NO_2$ (1, 4, 2). Es krystallisiert aus Benzin in leicht gelblichen Blättchen und aus Alkohol in kurzen Nadeln vom Schmp. $98.5^{\circ}C$. Es ist leicht löslich in Alkohol und ziemlich schwer löslich in Benzin.

Analyse: Ber. für $C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot Cl \cdot NO_2$.

Procente: N 7.46.

Gef. > > 7.73.

Folglich resultiert aus den letzteren Untersuchungen, dass bei den betreffenden Verbindungen die Nitrirung keine Wanderung der Chlor- und Brom-Atome hervorruft. Es bleibt mir jedoch noch die Aufgabe, zu prüfen, ob bei der Nitrirung anderer Jodederivate dieselbe Erscheinung stattfindet, wie sie bei *p*-Jodanisol und *p*-Jodphenetol constatirt wurde.

Ich möchte nicht schliessen, ohne den »Höchster Farbwerken«, welche mir die nötigen Producte in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellten, sowie Hrn. de Vos und Honegger für ihre Hilfe meinen Dank auszusprechen.

Genf, November 1896.

490. Wilhelm Wislicenus und Karl Goldstein: Synthesen mit Phenylmalonsäureester.

[II. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. November.)

In der I. Mittheilung¹⁾ ist bereits gezeigt worden, dass die bekannten Malonsäureestersynthesen auch beim Phenylmalonsäureester²⁾, $C_6H_5 \cdot CH(COO C_2H_5)_2$,

durchführbar sind, indem es gelungen ist, die Methyl- und die Benzyl-Gruppe an die Stelle des Wasserstoffatoms einzuführen. Ebenso gut geht dies auch mit der Allylgruppe. Ungünstige Resultate ergaben dagegen die Versuche mit Methylen- und Aethylenbromid; es scheint, dass diese Substanzen nur in ganz untergeordnetem Betrage auf die Natriumverbindung des Phenylmalonsäureesters einwirken. Auch die Verkettung zweier Moleküle durch die Einwirkung von Jod auf die

¹⁾ Diese Berichte 28, 815.

²⁾ Darstellung desselben, diese Berichte 27, 1091.