

Weise aus dem Phenylthiocarbaminsäurebenzylester ¹⁾ und Benzylchlorid dargestellt; da das Chlorid träger einwirkt, als das Jodalkyl, so wurde die alkalisch-alkoholische Lösung der Componenten kurze Zeit unter Rückfluss gekocht. Das wiederum mit Wasser abgeschiedene Reactionsproduct bildete ein dickflüssiges, gelbes Oel, das ebenfalls nicht fest wurde; es besitzt einer Stickstoffbestimmung zu Folge die erwartete Zusammensetzung.

$C_{21}H_{20}N_2S_2$. Ber. N 7.69. Gef. N 8.06.

411. Frédéric Reverdin und F. Eckhard:

Ueber einige Chloranisidine und über das Metachloranisol.

Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Nach einer früheren Mittheilung des Einen ²⁾ von uns findet bei der Nitrirung des *p*-Bromanisols und des *p*-Chloranisols unter den angegebenen Bedingungen keine Wanderung des Halogenatoms statt. Dagegen tritt diese Erscheinung bei der Nitrirung des *p*-Jodanisols ³⁾ und des *p*-Jodphenetols ²⁾ auf. Es wurde dann ferner beobachtet, dass bei der Nitrirung des *p*-Bromphenetols ⁴⁾ ebenfalls eine Wanderung des Bromatoms stattfindet und dass, im Gegensatz zu der früheren Mittheilung, auch bei der Nitrirung des *p*-Bromanisols diese Erscheinung, wenn auch in nicht so deutlicher Weise, eintritt. Es war nun im Hinblick auf diese Thatfachen von Interesse, auch für die Nitrirung des *p*-Chloranisols sicher nachzuweisen, ob eine Wanderung des Halogenatoms auftritt oder nicht. Wir haben zu diesem Zweck die Untersuchungen über die Nitrirung des *o*- und *p*-Chloranisols wieder aufgenommen und haben diese Gelegenheit benutzt, um die Chloranisidine, die bei der Reduction der erhaltenen Nitrokörper entstehen und bis jetzt noch nicht bekannt waren, zu charakterisiren.

Nitrirung des *o*-Chloranisols.

Nitriert man durch Eintragen eines Theiles rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 in die entsprechende Menge *o*-Chloranisol, so erhält man das *o*-Chlor-*p*-nitranisol, $C_6H_3(OCH_3)Cl \cdot NO_2$, (1.2.4), in der Form weisser Nadeln, die bei 95° schmelzen. Die Constitution dieses Derivates wurde festgestellt durch den Nachweis der Identität mit dem Körper, den man erhält, wenn man im *o*-Amido-*p*-nitranisol (Schmp. 117—118°) die Amidogruppe durch

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 60, 218.

²⁾ Diese Berichte 29, 2595.

³⁾ Diese Berichte 29, 997.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 152 (mit Düring).

Chlor ersetzt. Das so erhaltene Product zeigt denselben Schmelzpunkt wie das oben erwähnte *o*-Chlor-*p*-nitranisol, krystallisirt in derselben Form und liefert bei der Reduction dieselbe Base.

Das *o*-Chlor-*p*-anisidin, $C_6H_3(OCH_3)Cl.NH_2$ (1.2.4) wurde erhalten durch Reduction des Nitrokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure. Es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. In Benzin ist es schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen weissen Nadeln, die bei 62° schmelzen.

Das Acetylderivat krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen Nadeln und schmilzt bei 94° . Das Pikrat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, fächerförmig angeordneten Nadeln, die bei 186° unter Zersetzung schmelzen.

Wenn man in dieser Base die Amidogruppe in gewohnter Weise durch Wasserstoff ersetzt, gelangt man zu einem Chloranisol, das bei der Nitrirung wieder das bei 95° schmelzende Nitroderivat liefert, ein neuer Beweis für die angegebene Constitution der Verbindung.

Nitrirung des *p*-Chloranisols.

Durch Nitrirung des *p*-Chloranisols haben wir schon früher¹⁾ das *p*-Chlor-*o*-nitranisol (1.4.2) erhalten. Dasselbe schmilzt bei 98° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es gelang uns jedoch, ausserdem noch ein Reactionsproduct zu isoliren, welches aus Benzin in langen, gelblich-weissen Nadeln krystallisirt, bei 80° schmilzt und mit Anilin eine bei 137° schmelzende Verbindung liefert. Es sind dies genau die Eigenschaften des Dinitro-*p*-chlorphenols, das von mehreren Autoren schon beschrieben wurde (Beilstein II, 694) und dessen Constitution der Formel $C_6H_2(OH)Cl(NO_2)NO_2$ (1.4.2.6) entspricht. Abgesehen von einer kleinen Menge unveränderten Chloranisols, konnten wir kein anderes Reactionsproduct auffinden; es bildet das Resultat dieser Untersuchung somit eine Bestätigung für die früheren Beobachtungen. Bei der Nitrirung des *p*-Chloranisols bleibt das Halogenatom in Parastellung. Es blieb nur noch zu beweisen, dass die Verbindung die angegebene Constitution besitzt; zu diesem Zweck haben wir die sich davon ableitende Base näher untersucht.

Das *p*-Chlor-*o*-anisidin, $C_6H_3(OCH_3)Cl.NH_2$ (1.4.2), erhalten durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure, bildet weisse Nadeln, die bei 82° schmelzen. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, dagegen schwer löslich in Benzin. Das Acetylderivat krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen weissen Nadeln, die bei 104° schmelzen. Das

¹⁾ Diese Berichte 29, 2595.

Pikrat bildet lange, schwach gelbliche Nadeln, die bei 194° unter Zersetzung schmelzen.

Ersetzt man in dieser Base die Amidogruppe durch Wasserstoff, so erhält man ein Chloranisol das bei erneuter Nitrirung wieder das oben erwähnte, bei 98° schmelzende Nitroproduct liefert, ein Beweis, dass das Halogenatom seine Position beibehalten hat.

Ersetzt man andererseits die Amidogruppe nach der Sandmeyer'schen Reaction durch Chlor, so erhält man ein Dichloranisol, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt und bei $26-27^{\circ}$ schmilzt. Dasselbe entspricht in seinen Eigenschaften vollständig dem von Hugounenq¹⁾ beschriebenen Dichloranisol, welchem nach dessen Angaben die Formel $C_6H_3(OCH_3) \cdot Cl \cdot Cl(1.2.4)$ zukommt.

Es sei noch erwähnt, dass die an erster Stelle genannte, sich vom *o*-Chloranisol ableitende Base bei der Ersetzung der Amidogruppe durch Chlor dasselbe Dichloranisol liefert.

Beilstein (Handbuch der Chemie II, 726), stellt die obige Constitution, $C_6H_3(OCH_3)(Cl)(NH_2)(1.4.2)$, für eine Base auf, die von Herold²⁾ beschrieben wurde und deren Eigenschaften (Schmp. 52° ; Acetylderivat 150° ; Pikrat 200°), gänzlich verschieden von der von uns erhaltenen Verbindung erscheinen. Es war deshalb von Interesse, auch diese Base einem näheren Studium zu unterziehen. Wir fanden zunächst, dass die Stellung des Chloratoms durch Herold weder in dessen Dissertationsschrift (Freiburg i. B. 1881) noch in dem Auszug, der in den »Berichten« veröffentlicht wurde, angegeben ist. Der Verfasser hat allerdings durch Elimination der Amidogruppe ein Chloranisol erhalten, doch fehlte ihm die Zeit, um Versuche zur Feststellung der Constitution desselben auszuführen.

Die Base bildet ein Nebenproduct der Darstellung des *o*-Anisidins. Reducirt man *o*-Nitranisol mit Zinn und Salzsäure und treibt nach der Neutralisation mit Natronlauge das gebildete *o*-Anisidin mit Wasserdampf über, so bleibt als Rückstand eine weniger flüchtige, schwarze und stark mit öligen Substanzen gemischte Masse. Aus diesem Rückstand erhielt Herold ein Chloranisidin vom Schmp. 52° und stellte davon eine Anzahl Derivate dar. Da diese Arbeit zum Theil im Laboratorium der Chemieschule zu Genf ausgeführt wurde und Hr. Professor Dr. Graebe noch eine Quantität dieses Rückstandes in Besitz hatte, konnten wir Dank seiner Liebenswürdigkeit das Studium dieses Chloranisidins behufs Feststellung seiner Constitution wieder aufnehmen. Der Rückstand wurde zunächst nach Herold's Angabe der trocknen Destillation unterworfen, die er-

¹⁾ Bull. soc. chim. Paris [3] 2 (1889), 273.

²⁾ Diese Berichte 15, 1684.

haltene Base mit Wasserdampf übergetrieben und schliesslich aus Benzin krystallisirt.

Die so gereinigte Base zeigt vollständig die von Herold angegebenen Eigenschaften und liefert nach Elimination der Amidogruppe und darauf folgender Nitrirung des entstandenen Chloranisols ein Nitroderivat, welches bei 58° schmilzt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Es krystallisirt aus Benzin in langen gelblichen Nadeln. Da das *o*- und das *p*-Chloranisol unter den gleichen Bedingungen andere Nitroproducte liefern, kann man schon aus dieser Thatsache schliessen, dass das erhaltene Chloranisol ein Metaderivat sein muss und dass die Constitution der entsprechenden Base einer der beiden Formeln $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(Cl)$ 1.2.3 oder 1.2.5 entsprechen muss. Die folgenden Untersuchungen haben ergeben, dass ihr die zweite Formel zukommt.

Die Fabrik chemischer Producte zu Thann und Mülhausen¹⁾ beschreibt ein Nitroacetanisidin vom Schmp. $153-154^{\circ}$, dessen Constitution als der Formel $C_6H_3(OCH_3)(NH \cdot C_2H_3O)(NO_2)$ (1.2.5) entsprechend festgestellt worden ist. Wir haben dieses Acetylderivat mit Eisen und Essigsäure auf dem Wasserbad reducirt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde schwach alkalisch gemacht, nach dem Abfiltriren des gefällten Eisenoxyds mit Essigsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde einige Male mit Benzol ausgezogen, die nach Abdestilliren des Benzols erhaltene krystallinische Masse direct diazotirt und mittels der Sandmeyer'schen Reaction in ein Chloranisidin verwandelt. Die Acetylgruppe wurde während der Umsetzung des Diazosalzes mit Kupferchlorür und Salzsäure abgespalten. Die Base schmilzt bei 52° und zeigt ganz dieselben Eigenschaften wie die von Herold beschriebene Verbindung. Das von uns dargestellte Acetylderivat der Base schmilzt bei 149° (Herold giebt 150° an); durch Elimination der Amidogruppe erhielten wir wieder das *m*-Chloranisol, welches bei erneuter Nitrirung ein Nitroderivat liefert, das bei 58° schmilzt. Durch Ueberführung der Base in ein Dichloranisol erhielten wir ein Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, in einem Kältegemisch erstarrt und, aus Alkohol krystallisirt, bei 24° schmilzt. Dasselbe Dichloranisol, welches der Formel $C_6H_3(OCH_3)(Cl)(Cl)$ (1.2.5) entspricht, wurde auch durch Umwandlung der Base Herold's erhalten; es muss derselben demnach die Formel $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(Cl)$ (1.2.5) zugeschrieben werden.

o-Chlor-*m*-anisidin, $C_6H_3(OCH_3)(Cl)(NH_2)$ (1.2.5).

Wir haben diese Base dargestellt, um die Reihe der Chloranisidine zu vervollständigen und sind dabei von dem *m*-Nitro-*o*-

¹⁾ Brevet français No. 271908 vom 4. November 1897.

anisidin, das bei 139—140° schmilzt und von der Fabrik chemischer Producte zu Thann und Mülhausen dargestellt wurde, ausgegangen. Beim Ersatz der Amidogruppe durch Chlor erhielten wir das *m*-Nitro-*o*-Chloranisol, $C_6H_3(OCH_3)(Cl)(NO_2)$ (1.2.5), das mit Wasserdämpfen flüchtig ist und aus Benzin in langen gelblich-weissen Nadeln vom Schmp. 83° krystallisirt. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure gelangten wir zum entsprechenden *o*-Chlor-*m*-anisidin, $C_6H_3(OCH_3)(Cl)(NH_2)$ (1.2.5), das ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist und aus einer Mischung von Benzin und Benzol in kleinen weissen Nadeln krystallisirt, die bei 77° schmelzen. Das Acetylderivat der Base krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln und schmilzt bei 122°.

Der Vergleich der Ausfärbungen, welche durch Kuppelung der Diazoderivate des *o*-Chloranisidins und der beiden Chloranisidine, die wir oben geschildert, auf mit β -Naphtol präparirter Baumwolle entstehen, bildet eine Bestätigung der Thatsache, die wir schon bei den Derivaten des Phenetidins¹⁾ beobachteten. Das Chlor verändert durch seinen Eintritt die durch die Amido- (oder Diazo-) Gruppe bedingte Nüance und dies um so mehr, je mehr es in deren Nachbarschaft steht.

Diazotirtes *o*-Anisidin giebt auf mit β -Naphtol präparirter Baumwolle eine violette, etwas bräunliche Färbung. Die mit der diazotirten Base, $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(Cl)$ (1.2.5), erhaltene Färbung unterscheidet sich von dieser weniger, als die mit der diazotirten Base, $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(Cl)$ (1.2.4). Die Letztere liefert eine merklich weniger violette und weniger bräunliche Färbung. Es wäre von Interesse, auch die Base, $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)(Cl)$ (1.2.3), in dieser Hinsicht zu prüfen; beabsichtigen wir, dieselbe zu diesem Zwecke ebenfalls darzustellen.

Als Ergänzung unserer Untersuchungen sei noch erwähnt, dass wir auch das *m*-Chloranisol, welches unseres Wissens bis jetzt noch nicht beschrieben worden ist, dargestellt haben, um die drei isomeren Chloranisole hinsichtlich ihrer Eigenschaften zu charakterisiren. Zu seiner Darstellung wurde in dem *m*-Nitro-*o*-anisidin die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt, das erhaltene *m*-Nitro-*o*-anisol reducirt und schliesslich an Stelle der Amidogruppe Chlor eingeführt. Das *m*-Chloranisol, $C_6H_4(OCH_3)(Cl)$ (1.3), bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel und destillirt mit Wasserdämpfen. Der Geruch erinnert an den der beiden Isomeren. Es destillirt unter 728 mm Barometerdruck bei 191—192°, während das *o*-Derivat unter demselben Druck bei 197°—198° und das *p*-Derivat bei 193—194° übergehen.

Die drei Chloranisole lassen sich leicht mittels ihrer Nitroderivate charakterisiren. Das *o*-Chloranisol giebt bei der Nitrirung unter

¹⁾ Diese Berichte 32, 152 (mit Düring).

den oben angegebenen Bedingungen das *o*-Chlor-*p*-nitranisol, welches in langen weissen Nadeln krystallisirt, die bei 95° schmelzen und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind. Das *p*-Chloranisol liefert das *o*-Nitro-*p*-chloranisol, welches in schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisirt, bei 98° schmilzt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Aus *m*-Chloranisol entsteht unter denselben Bedingungen ein Nitroderivat, das in langen gelblichen Nadeln krystallisirt und ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

412. F. Kehrmann und P. Filatoff: Ueber das achte und neunte Isomere des Rosindulins.

(Eingegangen am 9. October.)

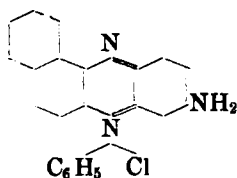
Phenyl-naphtophenazoniumnitrat geht durch 3- bis 4-stündige Behandlung mit überschüssiger, hoch concentrirter Salpetersäure bei 0° in ein Gemisch von Nitrokörpern über, aus welchem zwei Mononitro-Derivate als die Hauptproducte isolirt und durch Reduction [in die entsprechenden Amine übergeführt werden konnten.

Die Nitrokörper sind zunächst nicht eingehender studirt, sondern in einigermaassen gereinigtem Zustande direct der Reduction unterworfen worden. Dagegen sind die Amine vollkommen rein dargestellt und als chemische Individuen mit voller Sicherheit charakterisirt worden. Die Salze derselben besitzen die Zusammensetzung der Rosindulin-Salze, sind jedoch von diesem, sowie von sämmtlichen, bisher bekannten Isomeren desselben verschieden, wodurch einige Möglichkeiten für ihre Constitution eliminirt werden.

Ueber Anhaltspunkte zur Beurtheilung ist unter dem Kapitel »Constitution« weiter unten Einiges gesagt.

Nitrirung von Phenylnaphtophenazoniumnitrat.

Das Nitrat wurde nach früher¹⁾ gemachten Angaben aus dem Nietzki-Otto'schen Isomeren des Rosindulins der Formel



durch Entamidiren dargestellt.

Je 10 g desselben wurden, gut getrocknet, in 50 ccm stärkste, auf 0° abgekühlte Salpetersäure portionsweise eingetragen. Das Salz

¹⁾ Diese Berichte 29, 2969.