

neben Benzoesäure eine von ihr durch Auskochen mit Wasser leicht zu trennende zweite Säure, die bei 203° schmilzt, die Zusammensetzung  $C_{17}H_{14}O_4$  besitzt,

0.1305 g Sbst.: 0.3452 g  $CO_2$ , 0.0612 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{14}O_4$ . Ber. C 72.34, H 4.96.

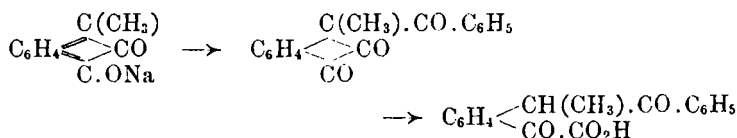
Gef. » 72.13, » 5.21,

und die als Diketonsäure zu betrachten ist; denn in alkoholischer Lösung bildet sie auf Zusatz von essigsäurem Phenylhydrazin sehr bald ein schön krystallisiertes, tiefrotes Phenylhydrazon, das nach Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol bei 238° schmilzt und dessen Stickstoffgehalt den Eintritt zweier Phenylhydrazin-Reste anzeigt.

0.0712 g Sbst.: 7.5 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{29}H_{26}O_2N_4$ . Ber. N 12.12. Gef. N 11.9.

Die Umsetzungen werden in durchsichtiger Weise durch die Formeln



zum Ausdruck gebracht; daß das Triketon 1 Mol. Wasser bindet, steht mit ähnlichen Beobachtungen über andre Triketone ganz im Einklang.

### 399. J. v. Braun und B. Bartsch: Über das *p*-Nitrophenyl-äthylchlorid.

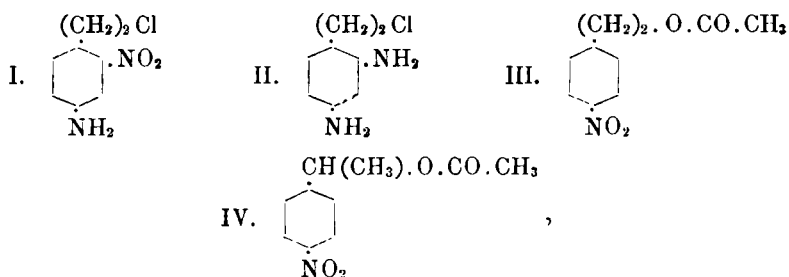
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1913.)

Die durch Nitrieren des Phenyl-äthylchlorids entstehende Nitroverbindung  $NO_2.C_6H_4.(CH_2)_2.Cl$ , die als Ausgangspunkt für die Synthese des Dihydro-*p*-indols<sup>1)</sup> dient, geht nur zum Teil (höchstens zur Hälfte, gewöhnlich nur zu 30%) in eine feste, krystallisierte Form über. Von diesem Teil ist bewiesen worden, daß er sicher zur *para*-Reihe gehört, und mit ihm wurde die Synthese des *para*-Imins durchgeführt. Daß der in der Regel viel größere, flüssig bleibende Teil bis auf ganz kleine Verunreinigungen mit dem krystallisierten iden-

<sup>1)</sup> J. v. Braun, B. 45, 1274 [1912].

tisch ist, wurde zwar sehr wahrscheinlich gemacht, bedurfte aber noch eines direkten Beweises. Wir haben uns mit Rücksicht auf die recht großen Quantitäten Nitrophenyl-äthylchlorids, deren wir bei einer erneuten Inangriffnahme des *p*-Indols bedurften, bemüht, diesen Beweis zu erbringen und konnten unser Ziel auf zwei von einander unabhängigen Wegen erreichen: einmal konnten wir zeigen, daß aus dem der Nitroverbindung entsprechenden Amin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{Cl}$ , beim Nitrieren in konzentrierter Schwefelsäure in beiden Fällen dasselbe Nitramin (I) gebildet wird, welches weiterhin zum selben Chlor-äthyl-phenylendiamin (II) reduziert wird:



und wir konnten zweitens zeigen, daß die Wirkung von Natriumacetat und Eisessig auf das Nitrochlorid in beiden Fällen denselben, allerdings unerwarteten Verlauf nimmt: es wird jedesmal ein Gemenge zweier Acetate, III und IV, gebildet, die sich trennen und zum Nitro-phenyl-äthylalkohol resp. Nitrophenyl-methyl-carbinol verseifen lassen. Wahrscheinlich ist diese Erscheinung, die sich beim Nitrophenyl-propylchlorid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{Cl}$ , nicht wiederholt, auf vorübergehende Bildung von Nitro-styrol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$  (das sich weiter mit Essigsäure zu IV verbindet), zurückzuführen, und sie wird durch die Gegenwart der Nitrogruppe sehr gefördert: denn aus  $\beta$ -Phenyl-äthylchlorid erhält man im wesentlichen reines  $\beta$ -Acetat und nur in ganz geringer Menge die isomere  $\alpha$ -Verbindung. Immerhin wird man von nun ab beim Arbeiten mit  $\beta$ -halogenierten fettaromatischen Substanzen auf die Isomerisations-Möglichkeit zu achten haben. — Für das Nitrophenyl-äthylchlorid folgt aus unseren Versuchen, daß man es seiner gesamten Menge nach ruhig für weitere Umsetzungen benutzen kann.

#### 4-Chloräthyl-5-nitro-anilin.

Wenn man das aus festem Nitrophenyl-äthylchlorid darstellbare, feste, gut krystallisierte, salzsaure *p*-Aminophenyl-äthylchlorid (Schmp. 205<sup>1)</sup>) in der 20-fachen Menge Schwefelsäure mit 1 Mol  $\text{HNO}_3$  nitriert, nach 1½

<sup>1)</sup> B. 45, 1278 [1912].

Stunden auf Eis gießt und Soda zusetzt, so scheidet sich in fast theoretischer Menge das Chloräthyl-nitroanilin in Form gelbroter Blättchen ab, die durch einmaliges Lösen in ganz wenig Äther und Ausfällen mit Ligroin rein erhalten werden. Schmp.  $84^{\circ}$ .

0.1574 g Sbst.: 0.2770 g  $\text{CO}_2$ , 0.647 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. C 47.88, H 4.49.

Gef. » 48.00, » 4.59.

Das Chlorhydrat ist farblos, schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser und schmilzt bei  $190^{\circ}$ .

0.2011 g Sbst.: 0.2437 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Ber. Cl 29.9. Gef. Cl 29.9.

Die nach Schotten-Baumann dargestellte Benzoylverbindung wird auch von Alkohol schwer aufgenommen und zeigt den Schmp.  $130^{\circ}$ .

0.1577 g Sbst.: 13 ccm N ( $20^{\circ}$ , 764 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ . Ber. N 9.2. Gef. N 9.44.

Im Vergleich zum *p*-Chloräthyl-anilin ist die Base infolge der durch die Nitrogruppe verminderten Basizität sehr beständig: sie kann stundenlang auf dem Wasserbade erwärmt werden, ohne daß sich der Beginn einer intramolekularen Alkylierung zeigt.

Wird flüssig bleibendes Nitrophenyl-äthylchlorid genau wie das feste mit Zinnchlorür reduziert und die ätherische Lösung der vorsichtig mit Alkali in Freiheit gesetzten Aminobase mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so wird zwar ein kleiner Teil des Chlorhydrats fest ausgefällt, der größere scheidet sich aber als Öl ab. Beide wurden nun (der flüssige nach längerem Eindunsten im Exsiccator) wie oben nitriert, beide ergaben ein festes, nur von ganz wenig Öl durchsetztes Nitroprodukt, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther sich mit der bei  $84^{\circ}$  schmelzenden Verbindung identisch erwies (Analyse und Mischprobe). Die Ausbeuten waren wegen der anfangs etwas klebrigen Beschaffenheit und des zweimaligen Umkrystallisierens nicht ganz theoretisch, erreichten aber immerhin 80%.

### 1-Chloräthyl-2.4-phenylendiamin.

Mit Zinnchlorür läßt sich das Chloräthyl-nitranilin leicht reduzieren. Das nach dem Entzinnen und Eindampfen resultierende salzsaure Chloräthyl-phenylendiamin ist braun gefärbt und kann leicht durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol fast weiß erhalten werden. Es färbt sich bei  $250^{\circ}$  dunkel und schmilzt bei  $256^{\circ}$  — einerlei ob festes oder flüssiges Nitrochlorid als Ausgangspunkt diene.

0.1294 g Sbst.: 0.1867 g  $\text{CO}_2$ , 0.0467 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1032 g Sbst.: 10.4 ccm N ( $19^{\circ}$ , 755 mm). — 0.1186 g Sbst.: 0.2104 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl}_2$ . Ber. C 39.42, H 5.33, N 11.50, Cl 43.73.

Gef. » 39.35, » 5.47, » 11.52, » 43.88.

Die Farbenreaktionen des Salzes (mit Nitrit, Diazobenzolchlorid, Nitroso-dimethylanilin) ähneln völlig denen des Toluylendiamins; die Base selbst scheint ungemein leicht löslich in Wasser und schwer löslich in Äther zu sein, so daß wir sie einstweilen nicht isoliert haben; ihre Untersuchung wird wahrscheinlich wegen des zu erwartenden leichten Überganges sowohl in amidiertes *o*-Dihydro-indol als auch in amidiertes *p*-Dihydro-indol recht große Schwierigkeiten bieten.

*p*-Nitrophenyl-äthylalkohol und *p*-Nitrophenyl-methyl-carbinol.

Wird krystallisiertes Nitrophenyl-äthylchlorid in der üblichen Weise mit Natriumacetat und Eisessig behandelt, so erhält man als Reaktionsprodukt eine Flüssigkeit, von der ein kleinerer Teil um 160° (16 mm) und der größere nach einem geringen Zwischenlauf etwa 30° höher übergeht. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation kann man das Gesamtdestillat ziemlich scharf in 2 Fraktionen trennen: 161–163° bei 16 mm (30 % der Gesamtmenge) und 189° (70 %). Beide Fraktionen besitzen dieselbe Zusammensetzung, riechen aber etwas verschieden: die niedere angenehm süßlich, wenn auch schwach, die höhere fast gar nicht.

Analyse der niederen Fraktion:

0.1415 g Sbst.: 0.2972 g CO<sub>2</sub>, 0.0671 g H<sub>2</sub>O. — 0.1378 g Sbst.: 8.33 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 57.41, H 5.26, N 6.69.

Gef. » 57.29, » 5.31, » 6.81.

Analyse der höheren Fraktion:

0.1342 g Sbst.: 0.2821 g CO<sub>2</sub>, 0.0638 g H<sub>2</sub>O. — 0.1225 g Sbst.: 7.39 ccm N (21°, 754 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>. Ber. C 57.41, H 5.26, N 6.67.

Gef. » 57.34, » 5.32, » 6.78.

Der aus dem höher siedenden Acetat in der üblichen Weise durch alkalische Verseifung dargestellte Alkohol zeigte den scharfen Sdp. 177° unter 16 mm.

0.1526 g Sbst.: 0.3207 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O. — 0.1287 g Sbst.: 9.4 ccm N (18°, 748 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 57.48, H 5.39, N 8.38.

Gef. » 57.32, » 5.43, » 8.47.

Er stellt eine gelblich gefärbte, zähe Flüssigkeit dar, die auffallenderweise fast geruchlos ist. Die Benzoylverbindung ist ölig; fest läßt sich aber durch mehrmalige Behandlung mit Äther und Petrol-äther das *m*-Nitrobenzoyl-Derivat erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 64–65° liegt.

0.1489 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{15}H_{12}N_2O_6$ . Ber. N 8.86. Gef. N 8.88.

Das sich erst bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad bildende Phenylurethan kann aus Alkohol gut umkrystallisiert werden und schmilzt dann bei 127—128°. Erwärmt man den Alkohol mit konzentrierter Salzsäure 12 Stunden auf 100°, so erhält man in fast theoretischer Menge Nitrophenyl-äthylchlorid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_2)_2 \cdot Cl$ , das nach dem Überdestillieren im Vakuum zu  $\frac{2}{3}$  fest wird und den Schmp. 49° zeigt, so daß dem einheitlich siedenden Alkohol zweifellos die Konstitution des primären Nitrophenyl-äthyl-Körpers zukommt<sup>1)</sup>.

Verseift man das niedriger siedende Acetat, so erhält man einen mit dem Nitrophenyl-äthylalkohol isomeren Alkohol, der unter 16 mm scharf bei 158° siedet

0.1438 g Sbst.: 0.3027 g  $CO_2$ , 0.0524 g  $H_2O$ . — 0.1056 g Sbst.: 7.83 ccm N (19°, 752 mm).

$C_8H_9NO_3$ . Ber. C 57.48, H 5.39, N 8.38.

Gef. » 57.41, » 5.52, » 8.40,

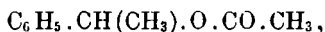
etwas leichter beweglich, als der höhersiedende Alkohol ist, nur ganz schwach riecht und völlig verschiedene Derivate liefert: die *m*-Nitrobenzoyl-Verbindung schmilzt nämlich bei 152—153°, das sich leicht bildende Phenylurethan (nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol) bei 205—206°. Da nun dieser Nitroalkohol bei der Oxydation mit Chromsäure reine, bei 234° schmelzende *p*-Nitrobenzoesäure liefert und vom primären Alkohol sicher verschieden ist, so bleibt für ihn nur die Konstitution der sekundären Verbindung  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$  übrig, womit sein Siedepunkt und der seines Acetats in Einklang stehen.

Überträgt man nun — und das war der springende Punkt unserer Untersuchung — die ganze Reihe von Versuchen auf das flüssige Nitrophenyl-äthylchlorid, so beobachtet man genau dasselbe: es entstehen in derselben Ausbeute dieselben zwei Acetate, die beim Verseifen dieselben zwei Alkohole mit den zugehörigen Derivaten liefern, so daß die Verunreinigungen, die im flüssigen Chlorid enthalten sind, nur höchst geringfügiger Art sein können.

<sup>1)</sup> Primärer Nitrophenyl-äthylalkohol ist in kleiner Menge vor einem Jahr von F. Ehrlich und P. Pitschimuka (B. 45, 2428 [1912]) aus Nitrophenyl-äthylamin isoliert und — nach längerer Zeit — fest vom Schmp. 64° erhalten worden. Leider stand uns keine Substanzprobe mehr zum Impfen zur Verfügung und von alleine gelang es uns nicht, in den Sommer-Monaten den sehr schwierig krystallisierenden Körper zum Erstarren zu bringen.

## Phenyl-methyl-carbinol aus Phenyl-äthylalkohol.

Wird Phenyl-äthylchlorid,  $C_6H_5.(CH_2)_2.Cl$  — dargestellt aus dem Alkohol — mit Natriumacetat und Eisessig behandelt, so resultiert ein Acetat, das zum allergrößten Teil bei  $232^\circ$  siedet und beim Verseifen den primären Phenyläthylalkohol zurücliefert. Man erhält aber daneben einen kleinen (ca. 15% betragenden) Vorlauf, aus dem das isomere bei  $222^\circ$  siedende Phenyl-methyl-carbinolacetat,



isoliert werden konnte:

0.1234 g Subst.: 0.3296 g  $CO_2$ , 0.0812 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{12}O_2$ . Ber. C 73.17, H 7.31.

Gef. » 72.9, » 7.36.

Dieses spaltet beim Destillieren zum Unterschied von der isomeren Verbindung in ganz geringem Maße Essigsäure ab, und gibt beim Verseifen Phenyl-methyl-carbinol (Sdp.  $204^\circ$ ).

*p*-Nitrophenyl-propylacetat,  $NO_2.C_6H_4.(CH_2)_3.O.CO.CH_3$ , wird zum Unterschied von der Äthylverbindung einheitlich gewonnen, wenn man *p*-Nitrophenyl-propylchlorid<sup>1)</sup> der Acetylierung unterwirft. Die Verbindung stellt ein gelbes Öl dar und siedet unter 21 mm Druck der Hauptmenge nach bei  $210$ — $212^\circ$ . Zum Schluß steigt die Temperatur etwas (bis  $218^\circ$ ), und es hinterbleibt ein geringer harziger Rückstand. Dieselben Erscheinungen wiederholen sich, wenn man das Übergegangene noch einmal der Destillation unterwirft, so daß diese offenbar mit einer kleinen Zersetzung verbunden ist.

0.1522 g Subst.: 8.7 ccm N ( $20^\circ$ , 754 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N$ . Ber. N 6.27. Gef. N 6.54.

Für die vorstehende Untersuchung gelangte reinsten, einheitlich siedender und noch über die Chlorcalcium-Verbindung gereinigter Phenyl-äthylalkohol zur Anwendung. Für die Herstellung und Überlassung einer größeren Menge dieses wertvollen Präparats sind wir dem Leiter der Chemischen Fabrik Schmitz & Co. in Düsseldorf, Hrn. Dr. J. Schmitz, zu großem Danke verpflichtet.

<sup>1)</sup> Vergl. J. v. Braun und H. Deutsch, B. 45, 2504 [1912].