

hält die intensive Rothfärbung eines mit Chlorwasserstoff getränkten Fichtenspens und die bekannte Reaktion mit rauchender Salpetersäure. Beim Verdünnen des Röhreninhalts mit Wasser scheidet sich ein schwach gefärbtes Oel ab, das nicht erstarrt, wahrscheinlich weil sich nebenbei eine geringe Menge von Amidophenylacetylen¹⁾ bildet. Es wurde hierauf mit Aether ausgeschüttelt, letzterer abdestillirt und der Rückstand nach dem Versetzen mit verdünnter Salzsäure zur Bildung der Chlorhydrate von Amidophenylacetylen und etwa unverändertem Amidochlorstyrol mit Wasserdampf destillirt.

Das milchige Destillat erstarrt schon theilweise im Kühlrohr zu weissen, benzoesäureähnlichen Blättchen. Bei längerem Stehen desselben scheidet sich das Indol zum grössten Theile ab, während die letzten Reste desselben durch Ausziehen mit Aether gewonnen werden können. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist es vollständig rein und schmilzt bei 52° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt.

Es stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus Indigo oder Eiweiss dargestellten überein und giebt wie dieses mit Pikrinsäure eine in schönen rothen Nadelchen krystallisirende Verbindung. Bei der Analyse erhielt ich nachstehende Resultate:

I. 0.2153 g Substanz gaben 0.1222 g Wasser und 0.65 g Kohlensäure.

II. 0.2181 g Substanz gaben 24 ccm Stickstoff bei 15° und 710 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₇ N	Gefunden
C	82.05	82.33 pCt.
H	5.98	6.26 »
N	11.96	12.11 »

München, den 23. April. Laboratorium der techn. Hochschule.

269. Georg Kumpf: Ueber das Nitrirungsprodukt von Benzylchlorid und die isomeren Nitrobenzyljodide.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. April.)

Wie Beilstein und Geitner²⁾ zeigten, bildet sich beim Nitriren von Benzylchlorid festes Paranitrobenzylchlorid neben einem Oel, aus dem sich bei längerem Stehen, namentlich in der Kälte, noch weiteres festes Chlorid abscheidet. Oxydation des öligen Produktes mit Chromsäure ergab ein Gemenge mehrerer Säuren, unter ihnen *o*-Nitrobenzoesäure. Mit dem Nachweis derselben ist wohl auch der für die Bil-

¹⁾ Vergl. Baeyer und Landsberg, diese Berichte XV, 60.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 337.

dung von *o*-Nitrobenzylchlorid erbracht, allein dasselbe in reinem Zustande aus dem Nitrirungsprodukt darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen.

Bei wiederholtem Nitriren von Benzylchlorid beobachtete ich, dass das nachträglich aus dem Oel sich abscheidende Chlorid theilweise ganz andere Krystallform besitzt als die Paraverbindung; neben Nadeln fanden sich nämlich Nester von dicken, rhombischen Krystallen vor. Nach dem Absaugen und möglichst gutem Abpressen des Oeles zwischen Filtrirpapier wurde die gesammte Krystallmasse aus Alkohol krystallisirt und die wieder sich vorfindenden Rhomben von den sie umgebenden Nadeln mit der Pincette getrennt. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Verfahrens, das allerdings durch die Einwirkung der Chloriddämpfe auf die Schleimhäute der Augen etwas beschwerlich wird, erhält man die reine Verbindung in grossen rhombischen Krystallen, die aus kleineren zusammengesetzt sind, ganz wie man es auch bei Kalkspath beobachtet; die Analyse ergab einen Chlorgehalt von 20.55 pCt., die Formel $C_6H_4NO_2CH_2Cl$ verlangt 20.69 pCt. Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt, geht das Chlorid quantitativ in *o*-Nitrobenzoesäure über, die leicht als solche durch Krystallform, den süssen Geschmack und den Schmelzpunkt 147° zu erkennen war. Dadurch ist auch die Zugehörigkeit dieses isomeren Nitrobenzylchlorids zur *o*-Reihe erwiesen. Es stimmt ausserdem mit dem von Gabriel aus dem *o*-Nitrobenzylalkohol dargestellten Chlorid in seinen Eigenschaften überein.

Auf dieselbe Weise wie aus dem öligen Produkte lässt sich aus der Mutterlauge von Paranitrobenzylchlorid, die beim Eindampfen ebenfalls ein Oel hinterlässt, noch mehr *o*-Nitrobenzylchlorid gewinnen, so dass die Ausbeute im Ganzen 12—15 pCt. beträgt. Immerhin bleibt aber noch eine geringe Menge davon im Oel zurück.

Aus dem *o*-Nitrobenzylchlorid stellte ich durch Kochen mit Jodkalium und Alkohol am Rückflusskühler das *o*-Nitrobenzyljodid dar. Dasselbe krystallisirt in rhombischen Blättchen, deren Ecken etwas stumpfer sind, als beim Chlorid, und schmilzt bei 75° . Bei der Jodbestimmung erhielt ich aus 0.3815 g Substanz 0.3387 g AgJ, entsprechend 0.1830 g oder 47.97 pCt. Jod. Die Theorie verlangt 48.2 pCt. Jod.

Paranitrobenzyljodid, ebenso gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in langen, beinahe farblosen, viereckigen Nadeln. Schmelzpunkt 127° . Seine Dämpfe reizen, wie die der *o*-Verbindung, lebhaft zu Thränen. Die Analyse ergab aus 0.4952 g Jodid 0.4430 g AgJ = 0.2392 g = 48.3 pCt. Jod.

Ueber weitere *o*-Nitrobenzylderivate hoffe ich in Bälde mehr berichten zu können.