

Octyldesoxybenzoïn.

Schmelzpunkt 61° C.

Siedepunkt 350—355° C. corr.

Elementaranalyse:

0.2105 g ergaben 0.6603 g Kohlensäure und 0.1737 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	85.71	85.51 pCt.
H	9.08	9.12 »

Acetoxim,

seidenglänzende äusserst feine lange Nadeln.

Schmelzpunkt 101° C.

Stickstoffbestimmung:

0.2471 g gaben bei 752 mm Druck und 15° C. 8.8 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \parallel \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \text{ N. OH} \end{array}$	Gefunden
N	4.02	4.13 pCt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

71. Ludwig Limpach: Zur Kenntniss des *m*-Amido-*p*-kresolmethyläthers.

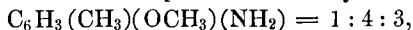
(Eingegangen am 12. Februar.)

Den *m*-Amido-*p*-kresolmethyläther haben zuerst A. W. Hofmann und W. v. Miller¹⁾ durch Nitriren von *p*-Kresol, Methylieren der Hydroxylgruppe und darauffolgende Reduction dargestellt, und für denselben die Orthostellung der Amid- zur Methoxylgruppe dadurch bewiesen, dass sie das zugehörige Amido-*p*-kresol durch Destillation mit ameisensaurem Natron in eine Methenylverbindung überführten. Da ich bei Wiederholung dieser Versuche für den so dargestellten Amidoparakresolmethyläther der Schmelzpunkt nicht wie Hofmann und v. Miller bei 36—38°, sondern bei 51.5° fand, so schien es mir wünschenswerth, sowohl diese Verbindung etwas genauer zu untersuchen, als auch die Stellung der Amidgruppe noch auf eine andere Weise, z. B. durch Ueberführung in die zugehörige Oxytoluylsäure, festzustellen. Der Verlauf der Untersuchung hat die von Hofmann

¹⁾ Diese Berichte XIV, 573.

und v. Miller bezüglich der Stellung gezogenen Schlüsse vollständig bestätigt. Bezüglich des Schmelzpunktes des Amidoparakresolmethyläthers muss ich den von mir gefundenen für den richtigen halten.

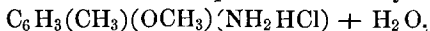
Der *m*-Amido-*p*-kresolmethyläther,



ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, schwerer löst er sich in heissem Wasser, aus welchem er sich beim Erkalten als weisse Krystallmasse abscheidet; mit Wasserdämpfen ist er flüchtig. Der Siedepunkt liegt bei 235° (uncorr.), der Schmelzpunkt bei 51.5° .

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$
C	70.06	70.07 pCt.
H	8.34	8.02 »
N	10.51	10.21 »

Salzsaurer *m*-Amido-*p*-kresolmethyläther,



ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in langen Prismen, welche dem rhombischen System angehören. Löst man eine grössere Quantität Base in ziemlich concentrirter Salzsäure, so erhält man grosse Krystalle, die oft einen Durchmesser von 3—4 cm haben. Die Krystalle enthalten ein Molekül Krystallwasser, das sie bei $80—90^\circ$ verlieren.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NOHCl} + \text{H}_2\text{O}$
H_2O	9.58	9.40 pCt.

Die bei 90° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NOHCl}$
Cl	20.29	20.46 pCt.

Acetamido-*p*-kresolmethyläther, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{NHC}_2\text{H}_3\text{O})$, wurde durch Kochen der Base mit Eisessig erhalten. Aus der essigsauren Lösung fällt er auf Zusatz von Wasser in Blättchen aus, die bei 110° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_2$
N	8.04	7.82 pCt.

Formamido-*p*-kresolmethyläther, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{NHCHO})$, wurde durch Kochen der Base mit Ameisensäure erhalten. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen, die bei 86° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$
N	8.54	8.48 pCt.

Chlor-*p*-kresolmethyläther, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(Cl) = 1:4:3$, nach Sandmeyer's Methode durch Ersatz der Amidgruppe mittelst Chlor erhalten.

Zu seiner Darstellung werden 5 g Amidomethylkresoläther mit 15 g concentrirter Salzsäure zu einem Brei verrieben und zu der gut gekühlten Mischung 2.5 g Natriumnitrit gegeben. Alsdann wird filtrirt und das Filtrat in eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür gegossen. Nach Zusatz von Wasser und Erwärmen findet die Umsetzung unter Entwicklung von Stickstoff statt. Der gebildete Chlor-*p*-kresolmethyläther wird hierauf mit Wasserdämpfen überdestillirt und behufs Reinigung fractionirt. Der Chlor-*p*-kresolmethyläther ist ein gelbes Oel, welches bei 210^0 (uncorr.) unzersetzt siedet. Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

	Gefunden	Ber. für C_6H_9OCl
C	61.59	61.34 pCt.
H	5.81	5.75 »
Cl	22.51	22.68 »

Oxy-*p*-kresolmethyläther (Isokreosol),
 $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH) = 1:4:3$.

Schwefelsaurer Amido-*p*-kresolmethyläther wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotirt; das Reactionsproduct mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaction versetzt und hierauf bis zur angehenden Siedetemperatur durch Einleiten eines Dampfstromes erhitzt. Man lässt erkalten, säuert wieder mit Schwefelsäure an und treibt das gebildete Isokreosol mit Wasserdämpfen über. Eine Eigenthümlichkeit des Diazo-*p*-kresolmethyläthers besteht darin, dass er sich durch Kochen mit Wasser fast gar nicht zersetzt. Auch obiger Weg führt nur zu einer schlechten Ausbeute, da der grösste Theil der angewandten Diazoverbindung verharzt.

Das Isokreosol ist ein gelbes Oel, welches bei etwa 185^0 unter theilweiser Zersetzung destillirt. Es riecht aromatisch und ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig. Das Isokreosol löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}O_2$
C	69.65	69.56 pCt.
H	7.37	7.24 »

p-Kresolhydrazinmethyläther,
 $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(NHNH_2) = 1:4:3$.

Zur Darstellung desselben wurde salzsaure Amido-*p*-kresolmethyläther diazotirt, das gebildete Chlorid des Diazokresolmethyläthers wurde alsdann in eine kalte, gesättigte Lösung von Natriumsulfit gegossen. Nach kurzer Zeit erwärmt man vorsichtig auf dem Wasser-

bade und neutralisirt mit Salzsäure. Schliesslich säuert man mit Essigsäure an und versetzt die warme Lösung mit Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung. Die filtrirte Lösung wird zum Kochen erhitzt und alsdann rauchende Salzsäure zugegeben; das ausgeschiedene salzsaure Salz wird mit Natronlauge zerlegt.

Das Hydrazin des *p*-Kresolmethyläthers ist ein krystallinischer Körper, der bei 45° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}N_2O$
N	18.72	18.42 pCt.

Homomethylsalicylonitril, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(CN) = 1 : 4 : 3$.

Salzsaurer Amido-*p*-kresolmethyläther wurde mit Natriumnitrit diazotirt und die gebildete Diazoverbindung in eine Lösung von Kupfercyanür durch langsames Eintröpfeln gegeben. Durch Zusatz von Wasser und Erwärmen tritt alsdann die Bildung des Nitrils ein. Das gebildete Product wurde hierauf mit Wasserdämpfen überdestillirt und zur Reinigung der fractionirten Destillation unterworfen. Die Ausbeute betrug ca. 60 pCt.

Das Nitril des *p*-Kresolmethyläthers ist ein gelbes Oel, welches bei 270° (uncorr.) unzersetzt destillirt.

	Gefunden	Ber. für C_9H_9NO
C	73.27	73.47 pCt.
H	6.35	6.12 »
N	9.69	9.45 »

Homomethylsalicylsäure, $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(COOH) = 1 : 4 : 3$, wurde aus dem Nitril durch mehrstündiges Kochen mit Kali erhalten. Nach Beendigung der Reaction wird filtrirt, wobei das als Zwischenproduct gebildete Amid auf dem Filter zurückbleibt. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und die freie Säure mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Aethers wird die Säure einige Male aus Wasser umkrystallisirt, um sie von gebildeten Harzen zu befreien, alsdann auf Porzellan getrocknet und schliesslich nochmals aus Benzol und Ligroin zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle werden über Paraffin im Vacuum getrocknet.

Die Homomethylsalicylsäure krystallisirt aus Wasser oder aus Benzol und Ligroin in prachtvollen weissen Nadeln, die bei 70° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}O_3$
C	65.13	65.06 pCt.
H	6.27	6.02 »

Das Silbersalz der Säure wurde aus dem Ammoniaksalz derselben durch Fällen mit Silbernitrat erhalten. Da das Silbersalz in Wasser

ziemlich leicht löslich ist, so wurde, um das Auswaschen zu vermeiden, etwas weniger als die theoretische Menge Silbernitrat zum Ammoniaksalz gegeben. Das Silbersalz wurde hierauf zwischen Filtrirpapier abgepresst und bei 70° getrocknet.

Gefunden	Ber. für C ₉ H ₉ O ₃ Ag
Ag 39.43	39.56 pCt.

Die aus dem Amido-*p*-kresol erhaltene Homomethylsalicylsäure ist identisch mit der von Schall¹⁾ dargestellten (*a*-) *o*-Oxy-*m*-toluyläthersäure, für welche Schall den Schmelzpunkt bei 67° angiebt.

Die sorgfältig gereinigte Säure schmolz jedoch constant bei 70° und muss ich deshalb diesen Schmelzpunkt aufrecht erhalten.

Homosalicylsäure, C₆H₃(CH₃)(OH)(CO₂H) 1 : 4 : 3,

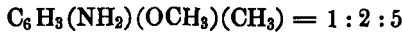
Nach Abspaltung der Oxymethylgruppe durch Jodwasserstoffsäure wurde reine (*a*-) *o*-Oxy-*m*-Toluylsäure erhalten, deren Schmelzpunkt genau mit dem für diese Säure angegebenen 151° übereinstimmt. Die Identität wurde ferner noch durch die charakteristische violette Eisenchloridreaction, sowie durch die Analyse unzweifelhaft festgestellt.

Gefunden	Ber. für C ₈ H ₈ O ₂
C 62.83	63.15 pCt.
H 5.53	5.26 „

Da der (*a*-) *o*-Oxy-*m*-Toluylsäure die Constitution

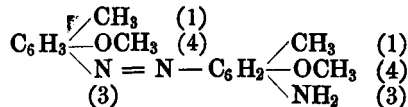


zukommt und dieselbe aus dem Amido-*p*-kresol durch aufeinanderfolgende Substitution der Amidgruppe durch die Cyan- und Carboxylgruppe erhalten wurde, so ist dadurch bewiesen, dass dem von mir als Ausgangsmaterial benutzten Amido-*p*-kresolmethyläther nur die Constitution



zukommen kann, d. h. bei der Nitrirung von *p*-Kresol tritt die Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe in die Orthostellung.

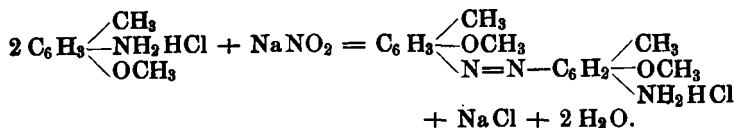
Amidoazo-*p*-kresolmethyläther,



5 g salzsaures Amido-*p*-kresolmethyläther werden mit 10 g Amido-*p*-kresolmethyläther in 10 g Alkohol gelöst und 1.4 g Natriumnitrit in möglichst wenig Wasser hinzugefügt. Nach 24 stündigem Stehen

¹⁾ Beilstein, Band II, S. 989.

ist die Lösung dunkelgelb geworden und die Umlagerung nach folgender Gleichung erfolgt:



Alsdann wird Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt und mit Wasser verdünnt. Die rothe Lösung des salzsauren Amidoazo-*p*-kresolmethyläthers scheidet nach kurzer Zeit einen dunkelrothen Niederschlag von salzsaurem Salz ab, welcher abfiltrirt und aus salzsäurehaltigem Wasser 1 bis 2 mal umkrystallisirt wird. Schliesslich löst man das reine salzsaure Salz in kochendem Wasser und zerlegt mittelst Soda. Die freie Base scheidet sich sofort in gelbrothen Blättchen ab, welche noch heiss abfiltrirt werden. Löst man die Base in Alkohol und giebt langsam Wasser hinzu, so wird der Amidoazo-*p*-kresolmethyläther in metallisch glänzenden Blättchen abgeschieden.

Der Amidoazo-*p*-kresolmethyläther schmilzt bei 156° unter Zersetzung; in Säuren löst er sich mit prachtvoll rother Farbe.

	Gefunden	Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₃ O ₂
C	67.50	67.37 pCt.
H	6.97	6.66 >
N	14.83	14.73 >

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.

72. Eug. Bamberger: Ueber Reduction von Chinolinderivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Bei den bisher angestellten Reductionsversuchen, deren Gegenstand das Chinolin und Abkömmlinge desselben waren, hat man dem Molekül der zur Verwendung gelangenden Base immer nur vier Wasserstoffatome zuführen können, indem die doppelten Bindungen des Pyridinkernes gelöst wurden; die Hydrirung auch auf den benachbarten Benzolkern auszudehnen, ist nicht gelungen, obwohl die dabei zu erwartenden Körper wegen ihrer eventuellen Beziehungen zu gewissen, natürlich vorkommenden Alkaloïden von hohem Interesse sein mussten.