

Masse schäumt heftig auf und färbt sich gelb. Hat das Aufschäumen nachgelassen, so erhitzt man noch ein paar Minuten. Die halbste Masse saugt man an der Wasserstrahlpumpe ab, wäscht mit einem Gemisch gleicher Volume Benzol und Phosphoroxychlorid und presst mehrmals zwischen Fließpapier ab. Man krystallisiert aus vorher zum Sieden gebrachtem Eisessig, von welchem man gerade so viel anwendet, dass das Dichlordihydroopiazon sich eben löst.

Die auf dem Porcellan getrocknete Verbindung wird auf Monochloropiazin weiter verarbeitet. Zu diesem Zweck fügt man zu der Dichlorverbindung vorsichtig Wasser und tropfenweise Sodalösung hinzu. Das gelbe Ketochlorid verwandelt sich dabei in das fast weisse, schwach rosa gefärbte Monochloropiazin. Man lässt absetzen, filtriert, wäscht rasch mit Wasser aus und trocknet auf Porcellan.

Beiläufig wurden das Gold-, resp. Platindoppelsalz des Monochloropiazinchlorhydrats dargestellt.

Das Golddoppelsalz,  $(C_{10}H_9ClN_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$ , fällt beim Versetzen einer Lösung des Monochloropiazins in gewöhnlicher Salzsäure mit wässriger Goldchlorid-Lösung, als dicke, hellgelbe flockige Masse zu Boden.

Analyse: Ber. Procente: Au 34.86.  
Gef. » » 34.40.

Wässrige Platinchloridlösung erzeugt in der salzsauren Lösung des Monochloropiazins eine orangerote Fällung des Platindoppelsalzes,  $2(C_{10}H_9ClN_2O_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ .

Analyse: Ber. Procente: Pt 22.63, Cl 33.08.  
Gef. » » 22.18, » 32.23.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

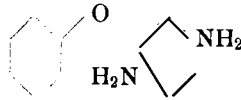
## 266. R. Nietzki und Jean Schneider: Ueber einige Derivate des Pseudocumols.

(Eingegangen am 30. Mai.)

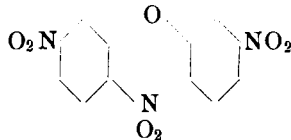
### Dinitrochlorpseudocumol.

Mit Hilfe des unsymmetrischen Dinitrochlorbenzols hat der Eine von uns eine Reihe von amidirten Diphenylaminderivaten dargestellt, welche sich durch Oxydation in Farbstoffe der Indamin bezw. Azinreihe überführen liessen. Da das Chloratom des Dinitrochlorbenzols sich nicht nur gegen die Reste von Aminen, sondern, wie schon Willgerodt zeigte, auch gegen Phenolreste austauschen lässt, so lag der Gedanke nahe, diese Methode auch zur Synthese der Oxazimfarbstoffe zu versuchen. Solche Körper liessen sich voraussichtlich aus Deri-

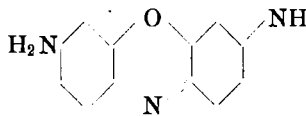
vaten des Diphenyläthers gewinnen, welche zwei Amidgruppen zu einander in Parastellung, eine aber in Orthostellung zum bindenden Sauerstoff enthalten, entsprechend dem Schema:



Da das gewöhnliche Dinitrochlorbenzol, welches die Nitrogruppen zu einander in Metastellung enthält, für die Synthese eines solchen Körpers nicht brauchbar ist, so suchten wir nach dem Chlorderivat des Paradinitrobenzols oder einem Homologen desselben. Das Chlorparadinitrobenzol würde, wenn man sein Chloratom gegen den Rest des Metanitrophenols austauschen könnte, einen Trinitrodiphenyläther von der Constitution:

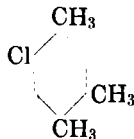


liefern, welcher sich durch Reduction und nachfolgende Oxydation in das einfachste Amidooxazim:



umwandeln liesse.

Da uns die Einführung von Chlor in das Paradinitrobenzol nicht gelingen wollte, hofften wir durch Darstellung eines Dinitrochlorpseudocumols zum Ziele zu gelangen. Das von Haller<sup>1)</sup> zuerst beschriebene Chlorpseudocumol:



enthält nur zwei ersetzbare Wasserstoffatome, welche zu einander in Parastellung stehen, ein daraus erhaltenes Dinitroderivat musste also den obigen Bedingungen entsprechen.

Wir stellten, ebenso wie Haller, das Chlorpseudocumol aus Pseudocumidin nach Sandmeyer's Methode dar.

Zur Ueberführung in das Dinitroderivat wurde dasselbe in 3 Theile rauchende Salpetersäure von 1.48 spec. Gew. unter Kühlung eingetragen. Die zu Anfang erhaltene Lösung erstarrte bald zu einem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 93.

Krystallbrei. Dann wurden (ebenfalls unter mässiger Kühlung) 6 Theile concentrirter Schwefelsäure langsam hinzugegeben, und nach einigem Stehen auf Eis gegossen. Das entstandene Product wurde aus Essigäther krystallisirt und schliesslich in fast farblosen bei 205—206° schmelzenden Nadeln erhalten.

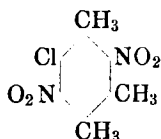
Die Analyse bestätigte die Formel eines Dinitrochlorcumols.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9N_2O_4Cl$ .

Procente: C 44.17, H 3.68, N 11.47, Cl 14.35.

Gef. » » 44.61, » 4.30, » 11.80, » 14.50.

Obwohl dieses Dinitrochlorcumol nur der Formel:



entsprechend constituirte sein kann, das Chloratom also in Orthostellung zu einer Nitrogruppe enthält, wich sein Verhalten von dem aller bekannten ähnlich constituirten Benzolderivate völlig ab. Durch längeres Kochen mit Anilin bei Gegenwart säureentziehender Mittel wurde es in keiner Weise angegriffen. Auch durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak konnte ein Chloraustausch nicht erzielt werden. Nach dem Ausfällen des Reactionsproductes mit Wasser konnte nicht einmal Chlor in den Mutterlaugen nachgewiesen werden. Es ist nicht recht ersichtlich, ob die Stabilität des Chloratoms durch die Parastellung der Nitrogruppen oder die Configuration der Seitenketten bedingt wird, immerhin aber ist diese in hohem Grade bemerkenswerth.

#### Paradiamidochlorspseudocumol.

Durch Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich das obige Chlorderivat in alkoholischer Lösung leicht reduciren. Es krystallisirt ein farbloses Zinndoppelsalz, welches durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Das Chlorhydrat bildet farblose, in Salzsäure schwerlösliche Blättchen. Die Base krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 171° schmelzenden Nadeln.

Die Analyse des Chlorhydrats ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{15}N_2Cl_3$ .

Procente: C 42.20, H 5.85, N 10.95, Cl 41.00.

Gef. » » 42.17, » 6.13, » 11.35, » 41.00.

#### Chlorpseudocumochinon.

Versetzt man die Lösung eines Salzes der oben beschriebenen Base mit Eisenchlorid, so färbt sie sich vorübergehend violett und nach kurzer Zeit fallen feine goldgelbe Nadeln aus. Der entstandene Körper besitzt einen intensiven Chinongeruch, lässt sich leicht subli-

miren und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 72—73°. Der Analyse zufolge liegt hier das Chlorspseudocumochinon vor.

Ber. für  $C_9H_9O_2Cl$ .

Procente: C 58.53, H 4.90, Cl 19.18,  
Gef. » » 58.44, 58.40, » 5.27, 5.15, » 19.42.

Durch schweflige Säure wird es in Hydrochinon übergeführt, welches farblose bei 202° schmelzende Nadeln bildet. Als Zwischenproduct konnte ein in schwarzen, metallschimmernden Nadelchen krystallisirendes Chinhydron vom Schmelzpunkt 154° erhalten werden. Das Hydrochinon lieferte folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}O_2Cl$ .

Procente; C 58.06, H 5.91, Cl 18.81,  
Gef. » » 57.57, » 6.11, » 19.13.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert das Hydrochinon ein bei 172° schmelzendes Diacetylderivat.

#### Paradinitro-Pseudocumol.

Dieser Körper wurde durch Elimination der Amidogruppe aus dem von Auwers<sup>1)</sup> beschriebenen Dinitropseudocumidin dargestellt.

Letztere Substanz wurde in 2 Theilen Eisessig und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure gelöst, unter guter Kühlung durch Hinzufügen einer concentrirten wässrigen Lösung der berechneten Natriumnitritmenge diazotirt und die entstandene Diazoverbindung mit Alkohol verköcht.

Der erhaltene Nitrokörper wurde mit Alkalilauge von etwas gebildetem Phenol befreit und nach mehrfacher Krystallisation aus Alkohol in orangegelben, bei 96° schmelzenden Krystallen erhalten. Offenbar haftete dem Körper noch immer etwas unverändertes Dinitroamin an, denn die erhaltenen Stickstoffzahlen fielen stets zu hoch aus.

Berechnet N 13.33. Gefunden N 14.25.

#### Paradiamido-Pseudocumol.

Diese Substanz, welche wir nur in Form des Chlorhydrats darstellten, bildet sich aus obigem Dinitroderivat durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure. Durch Entzinnen des erhaltenen Zindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff wurde das Chlorhydrat in feinen farblosen, in Salzsäure schwer löslichen Nadeln erhalten. Die Analyse führte zu der Formel eines Dichlorhydrats.

Ber. für  $C_9H_{16}N_2Cl_2$ .

Procente: C 48.43, H 7.18, N 12.55, Cl 31.84.  
Gef. » » 48.66, » 7.65, » 12.54, » 32.16.

<sup>1)</sup> Auwers, Diese Berichte 18, 2661.

## Pseudocumochinon.

Noelting und Baumann<sup>1)</sup> stellten das Pseudocumochinon durch Oxydation des Isoduridins mit Chromsäuregemisch dar und erhielten es durch Destilliren mit Wasserdampf in Form eines gelben Oeles. Durch Reduction geht es in das bei 169° schmelzende Hydrochinon über, welches bei der Oxydation wieder ein flüssiges Chinon liefert. Letzteres erstarrt in einem Kältegemisch und schmilzt dann bei 11°.

Durch Oxydation des oben beschriebenen Diamins musste voraussichtlich dasselbe Chinon entstehen, wir waren daher sehr erstaunt, einen bei gewöhnlicher Temperatur festen Körper vom Schmelzpunkt 32° zu erhalten.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Diamins mit überschüssigem Eisenchlorid, so färbt sie sich zuerst grün, dann schlägt die Farbe in Rothbraun um und die Flüssigkeit nimmt unter Trübung einen starken Chinongeruch an. Bei der Wasserdampfdestillation geht das Chinon als bald erstarrendes Oel über und kann durch Krystallisation aus Aether in langen gelben Nadeln von obigem Schmelzpunkt erhalten werden.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{10}O_2$ .

Procente: C 72.00, H 6.66.

Gef. » » 71.55, » 6.99.

Durch Reduction mit schwefliger Säure geht das Chinon in ein Hydrochinon über, welches alle Eigenschaften des von Noelting und Baumann dargestellten Körpers zeigte.

Es krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt wir zu 170° bestimmten. (Noelting und Baumann zu 169°).

Es lieferte ein bei 112° schmelzendes Diacetylderivat, welches analysirt wurde.

Berechnet Procente: C 66.10, H 6.77,

Gefunden » » 65.91, » 7.14.

Der niedrigere Schmelzpunkt des aus Isoduridin dargestellten Chinons dürfte wohl durch eine geringe Verunreinigung dieser Substanz bedingt sein, welche, da sie auch in das Hydrochinon übergeht und dort den Schmelzpunkt wenig beeinflusst, chinonartiger Natur sein muss. Wenigstens scheint uns hier kein Grund für die Annahme einer physikalischen oder stereochemischen Isomerie vorhanden zu sein.

## Pseudocumochinonoxim.

Erwärmt man das Pseudocumochinon in salzsäurehaltiger, wässriger Lösung mit Hydroxylamin bis zur Lösung und lässt dann

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1152.

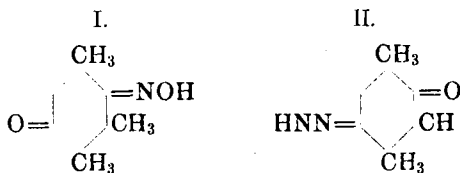
24 Stunden stehen, so scheiden sich gelbe Nadeln eines Monoxims aus, ein Dioxim konnte auch durch längere Einwirkung nicht erhalten werden. Aus Alkohol krystallisiert, bildet dieses Oxim lange goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 184°.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}O_2N$ .

Procente: C 65.46, H 6.66, N 8.48.

Gef. » » 65.72, » 7.16, » 8.44.

Da die Sauerstoffatome des Pseudocumochinons nicht gleichwerthig sind, ist die Existenz zweier isomerer Monoxime vorauszu sehen.



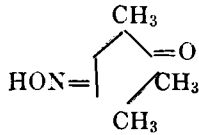
Das der Formel I entsprechende Oxim musste mit der Nitrosoverbindung eines von Edler<sup>1)</sup> dargestellten Pseudocumenols identisch sein.

Wir stellten uns nach Edler's Angaben dieses  $\alpha$ -Pseudocumenol dar, indem wir Acetylpsudocumidin nitrirten, nach dem Verseifen der Acetylverbindung die Amidogruppe eliminirten, das erhaltene Nitropsudocumol reducirten und durch die Griess'sche Reaction die Amidogruppe gegen Hydroxyl austauschten. Wir erhielten das Pseudocumenol der Stellung  $CH_3 \cdot OH$  mit den von Edler angegebenen Eigenschaften. Den Schmelzpunkt fanden wir zu 92° (Edler 93°).

Aus dem  $\alpha$ -Pseudocumenol erhält man leicht die Nitrosoverbindung, wenn man zu seiner mit Essigsäure angesäuerten Lösung Natriumnitrit fügt und einige Zeit stehen lässt. Das Product wird mit Aether ausgeschüttelt und krystallisiert aus diesem in gelben Nadeln, welche mit dem Pseudocumochinonoxim viel Aehnlichkeit zeigen. Trotzdem sind beide Körper nicht identisch. Der Schmelzpunkt des Nitroso- $\alpha$ -pseudocumenols liegt bei 134° (Pseudocumochinonoxim 184°). Ausserdem ist das Pseudocumochinonoxim flüchtig und besitzt einen intensiven Chinongeruch, während das Nitroso- $\alpha$ -pseudocumenol geruchlos ist.

Da Letzterem unzweifelhaft die oben angeführte Formel I zukommen muss, ist das Chinonoxim der Formel II:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 629.



entsprechend constituirt.

Die Nachbarschaft zweier Methylgruppen scheint hier somit die Reactionsfähigkeit des Chinonsauerstoffs gegen Hydroxylamin aufzuheben.

Basel. Universitätslaboratorium.

## 267. A. Wohl: Ueber die Reduction der Nitroverbindungen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Im letzterschienen Heft dieser Berichte (S. 1347) theilt Hr. Bamberger mit, dass er bei der Reduction des Nitrobenzols mit Wasser und Zinkstaub, das öfters gesuchte  $\beta$ -Phenylhydroxylamin aufgefunden habe und stellt eine eingehende Untersuchung desselben in Aussicht. Vor etwa Jahresfrist hatte ich die gleiche Beobachtung gemacht und mich bemüht, diese Bildungsweise der neuen Substanz zu einem ergiebigen Darstellungsverfahren zu gestalten: dies gelang, und das so überaus bequem und in vorzüglicher Ausbeute zugängliche Product schien nach mehreren Richtungen hin von technischem Interesse. Ich nahm deshalb von einer sofortigen Veröffentlichung Abstand und sicherte die Priorität durch Patentanmeldung<sup>1)</sup>.

Dass Zinkstaub und Wasser ohne Säure oder Alkali Nitrobenzol reduciren, hat zuerst Kremer<sup>2)</sup> beobachtet und dies Verfahren damals zur Anilindarstellung vorgeschlagen. In der That entstehen bei mehrstündigem Erhitzen neben Azo- und Azoxybenzol erhebliche Mengen Anilin. Dass dies nicht das erste Product der Reaction sei, fiel mir zuerst durch das Verhalten der wässrigen Lösung gegen Silbernitrat auf; es entstand sofort in schwach saurer, neutraler oder ammoniakalischer Lösung ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber. Die gleiche Erscheinung wurde bei allen darauf geprüften Nitroverbindungen beobachtet, wenn man sie kurze Zeit mit Wasser und feinvertheiltem Metall (Zn, Fe, Pb-Schwamm) erhitzte und liess kaum eine andere Deutung zu, als dass hier als erste fassbare Reductionsproducte Hydroxylaminderivate entstanden waren, die sich in der wässrigen Lösung finden mussten. Es wurde nun Nitrobenzol

<sup>1)</sup> W. 9319 vom 6. Juli 1893; dieselbe wird demnächst ausgelegt werden.

<sup>2)</sup> J. 1863 S. 410.