

entstehende Dimethylnitramin, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NO}_2$, erwies sich identisch mit dem von Franchimont auf indirectem Wege erhaltenen Präparat.

Wir werden demnächst Näheres darüber mittheilen.

Mit der Uebertragung der Reaction auf andere aliphatische Nitrate und andere Salze, z. B. Jodate, sind wir zur Zeit beschäftigt.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

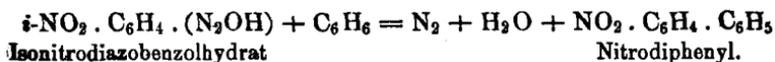
37. Eug. Bamberger: Ueberführung von Isodiazohydraten in Abkömmlinge des Diphenyls.

(Eingegangen am 28. Februar.)

(XVII. Mittheilung über Diazokörper.)

Hr. Kühling theilte vor Kurzem ¹⁾ mit, dass die Alkalisalze der Isodiazoverbindungen bei der Einwirkung von Säurechloriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Diphenylabkömmlinge verwandelt werden, wobei zweifellos intermediäre Bildung von Acidylverbindungen z. B. von der Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ stattfindet.

Ich habe die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction lange vor der Kühling'schen Mittheilung beobachtet ²⁾, und zwar unter Umständen, welche derselben eine einfachere Deutung zu geben erlauben. Ich fand nämlich, dass Isodiazohydrate sich mit Kohlenwasserstoffen unter Stickstoffentwicklung zu Diphenylderivaten umsetzen, ohne dass es dazu eines Säurechlorids oder überhaupt eines Zusatzes bedarf. Die Reaction, welche sich schon in der Kälte vollzieht, verläuft in der durch die folgende Gleichung ausgedrückten Weise (abgesehen von Nebenprocessen, welche in allen Fällen vor sich zu gehen scheinen):

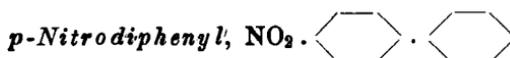


Zur Zeit der Kühling'schen Publication war nur diese Nitrodiphenylsynthese ausgeführt; ich habe den Versuch seitdem auf einige andre Isodiazohydrate und Kohlenwasserstoffe übertragen.

Aus dem Schlusse dieser Mittheilung ersieht man, dass auch Diazoester durch Kohlenwasserstoffe in Diphenylabkömmlinge umgewandelt werden können. Nur braucht die Reaction in diesem Falle mehr Zeit.

¹⁾ Diese Berichte 28, 41.

²⁾ Und Hrn. Kühling sogleich nach Erscheinen seiner Arbeit briefliche Mittheilung davon gemacht.



wurde zuerst aus *p*-Nitroisodiazohydrat erhalten, als dasselbe in benzolischer Lösung bei niederer Temperatur einige Tage der Einwirkung von Phenylcyanat ¹⁾ unterworfen wurde; da dieses Reactionsproduct nicht entstand, als man die Operation in ätherischer Lösung wiederholte, so musste das Benzol, nicht aber das Phenylcyanat bei derselben betheilt gewesen sein. Diese Schlussfolgerung bestätigte sich, als man darauf das Isohydrat lediglich mit Benzol (natriumtrocknem) in einem mit Chlorcalciumverschluss versehenen Kolben einige Tage stehen liess. Die filtrirte Lösung hinterliess bei freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels einen Krystallrückstand, aus welchem durch Destillation mit überhitztem ²⁾ Wasserdampf leicht *p*-Nitrodiphenyl mit allen ihm zukommenden Eigenschaften abgeschieden werden konnte. Es erstarrte bereits im Kühlrohr und krystallisirte aus erkaltendem Alkohol in schwach strohgelben, fast farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 114—114.5°.

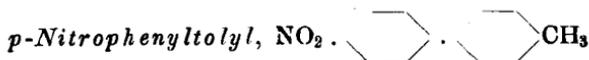
Analyse: Ber. für C₁₂H₉NO₂.

Procente: N 7.04,

Gef. » » 7.05, 7.38.

Die Isolirung des freien Isodiazohydrats ist übrigens nicht einmal nöthig; es genügt, das reine Natriumsalz (15 g) mit einem Gemisch von Benzol und (4 g) Eisessig einige Stunden erst bei 0°, dann ebenso lange bei Zimmertemperatur stehen zu lassen, um reines *p*-Nitrodiphenyl in einer Ausbeute von 55 pCt. (bezogen auf wasserfreies Salz) zu erhalten.

Zur weiteren Identificirung wurde letzteres mit Zinn und Salzsäure in *p*-Amidodiphenyl übergeführt, welches nach einmaliger Dampfdestillation rein war: weisse, glänzende, leicht diazotirbare Blättchen vom Schmelzpunkt 49 — 49.5°, die ein charakteristisches schwer lösliches Sulfat geben ³⁾.



entsteht unter lebhafter Gasentwicklung, wenn man *p*-Nitroisodiazobenzol in etwa 80° warmes Toluol nach und nach in kleinen Portionen einträgt. Das Reactionsproduct wurde wiederum durch überhitzten

¹⁾ Bald darauf wurde es wieder erhalten, als man bei diesem Versuch das Phenylcyanat durch Amylnitrit ersetzte. Letzteres spielt natürlich ebenso wenig eine Rolle dabei wie ersteres.

²⁾ Die Temperatur des Oelbads war bei diesem und den nachfolgenden Versuchen stets 130°.

³⁾ Die Reaction wird natürlich beschleunigt, wenn man das Isodiazohydrat mit heissem Benzol zusammenbringt.

Wasserdampf gereinigt; die zuerst übergehenden Partien ¹⁾ erstarren erst allmählich bei künstlicher Abkühlung, die späteren schnell und freiwillig, theilweis schon im Kühler. Letztere sind nach ein- oder zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol (Thierkohle) rein: Weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 104° (Kühling 103 bis 104°), leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton, mässig leicht in kaltem Alkohol, schwer in kaltem, leicht in kochendem, hochsiedenden Ligoïn.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$.

Procente: N 6.57.

Gef. » » 6.71.

Durch Zinn und Salzsäure wird die Substanz in *p*-Amidophenyltolyl übergeführt, welches leicht mit Wasserdampf flüchtig ist, sich gut diazotiren lässt und ein sehr schwer lösliches Sulfat und ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat bildet.

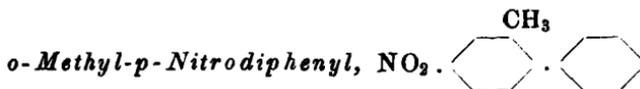
Das Acetylproduct krystallisirt aus erkaltendem Ligoïn in seidenglänzenden Nadelbüscheln vom Schmp. 147° , ziemlich schwer löslich auch in heissem Wasser.

Analyse: Ber. für $C_8H_4 \begin{matrix} \text{NH}(C_2H_5O) \\ \text{C}_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$

Procente: N 6.22.

Gef. » » 6.66.

Leicht löslich in den organischen Solventien ausser kaltem Ligoïn.



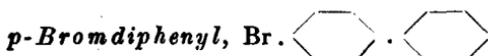
ist das Product der Einwirkung von *p*-Nitro-*o*-Methylisodiazobenzol, $i-C_6H_3 \cdot \overset{4}{NO_2} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot (N_2 \overset{1}{OH})$ auf trocknes Benzol. Die Ausführung entspricht den beim vorigen Körper gemachten Angaben. Auch hier erwies sich überhitzter Wasserdampf sehr nützlich. Ein Theil des Destillats bleibt auch beim Abkühlen ölig, ein anderer erstarrt freiwillig in der Kälte. Letzterer wurde aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle, dann aus kochendem Ligoïn umkrystallisirt, bis er den constanten Schmelzpunkt $56-57^{\circ}$ zeigte. Glasglänzende, farblose Nadeln, leicht in Benzol, Aether, Chloroform, Aceton, ziemlich leicht in kaltem Alkohol und leicht in siedendem Ligoïn löslich. Letztere beiden Lösungsmittel setzen beim Erkalten reichliche Substanzmengen ab.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{11}NO_2$.

Procente: N 6.57, C 73.24, H 5.16.

Gef. » » 6.74, » 73.10, » 5.36.

¹⁾ Der Schmelzpunkt dieser stieg auch nach oft wiederholter Krystallisation aus heissem Alkohol (Thierkohle) und Ligoïn nicht über $93-97^{\circ}$.



15 g *p*-Bromanilin wurden in Bromisodiazobenzolkalium übergeführt, aus dessen eiskalter Lösung Essigsäure das Hydrat¹⁾ $i\text{-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br} \cdot (\text{N}_2\text{OH})$, in Form eines glänzend gelben, krystallinischen Niederschlags ausfällt. Dasselbe ist äusserst unbeständig, darin dem β -Isodiazonaphtalinhydrat nahe kommend; nach kurzem Verweilen auf dem Thonteller (10—15 Minuten) ist es in eine dunkelbraune, theilweis verkohlte, in Folge von Gasentwicklung schaumig aufgeblasene, leicht zerreibliche Masse verwandelt. Man muss die Substanz daher, um sie in *p*-Bromdiphenyl zu verwandeln, unmittelbar nachdem sie auf porösem Porzellan abgesaugt ist, in heisses Benzol eintragen, worin sie sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung auflöst. Der Rückstand der eventuell filtrirten Benzollösung giebt die in der Ueberschrift bezeichnete Substanz leicht an einen (nicht überhitzten) Dampfstrom ab. Nach wiederholter Krystallisation²⁾ aus Alkohol (Thierkohle) ist sie rein: weisse, glänzende Lamellen vom Schmelzpunkt 90° von charakteristischem Orangegeruch, wenn sie mit Wasser erwärmt wird³⁾.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Br}$.

Procente: Br 34.33.
Gef. » » 34.55.

Diphenyl aus Isodiazobenzolkalium.

Letzteres Salz (3 g) wurde portionenweis in ein Gemisch von (3 g) Eisessig und Benzol eingetragen und nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur auf Diphenyl verarbeitet. Es ging mit Wasserdampf in reichlicher Menge über — indess gemischt mit Azobenzol. Zur Trennung wurde das Gemenge bis zur Entfärbung mit Zinn und Salzsäure gekocht und abermals mit Dampf abgeblasen. Die nun übergehenden silberweissen Tafeln zeigten nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol den Schmp. 70.5° und alle sonstigen Eigenschaften des reinen Diphenyls.

p-Nitrodiphenyl aus *p*-Nitrodiazobenzolester

bildet sich, wenn man letzteren (8 g) so lange in kochendem Benzol lässt (12—15 Stunden), bis das Kupplungsvermögen verschwunden ist: $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{OCH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{N}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$

¹⁾ Ich schlage vor, für Isodiazohydrate und ihre Salze bis zur Erledigung der Constitutionsfrage Formeln wie $i\text{-C}_6\text{H}_5(\text{N}_2\text{OH})$, $i\text{-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot (\text{N}_2\text{OK})$ etc. zu benutzen.

²⁾ Die zuerst auskrystallisirenden Parteen sind bisweilen nicht rein, werden es aber, wenn sie abermals mit Wasserdampf destillirt und die nun zuerst übergehenden Parteen nochmals umkrystallisirt werden.

³⁾ Vgl. Schultz, Ann. d. Chem. 174, 207.

Der Benzolrückstand wird wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Er zeigt dann sämmtliche Eigenschaften des reinen *p*-Nitrodiphenyls.

In derselben Weise erhält man aus dem Nitroester durch Zersetzung mit Toluol das oben beschriebene *p*-Nitrophenyltolyl vom Schmp. 104°. Auch hier entstehen die (nicht untersuchten) Producte vom Schmp. 93—97°.

Hrn. Dr. O. Boecking danke ich bestens für seine eifrige Hülfe.
Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

88. R. Anschütz und H. Beckerhoff:

Nachweis der Identität von A. Liebmann's Isoamylphenol mit Tertiäramylphenol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Vor einiger Zeit zeigte Hr. Senkowski¹⁾, dass die von ihm aus Tertiärbutylbenzol gewonnenen Abkömmlinge *p*-Tertiärbutylphenol und *p*-Tertiärbutylanilin identisch sind mit dem von A. Liebmann durch Erhitzen von Phenol mit Isobutylalkohol und Chlorzink bereiteten Butylphenol bezw. mit dem durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat mit Isobutylalkohol auf 230° von Studer erhaltenen Butylanilin. Hieraus hätte man schliessen können, dass auch das von A. Liebmann durch Erhitzen von Isoamylalkohol, Phenol und Chlorzink erhaltene Amylphenol, sowie Amylanilin von Merz, Weith und Calm aus Isoamylalkohol Anilin und Chlorzink nicht die Isoamylgruppe $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2$ sondern die Tertiäramylgruppe $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ enthielten. Allein die von Hr. Senkowski mit dem Amylanilin ausgeführten Reactionen wurden von ihm als eine Bestätigung der alten Isoamylanilinformel und damit auch der Isoamylphenolformel aufgefasst. Wohl im Hinblick auf dieses Ergebniss zogen die Hrn. B. Fischer und B. Grützner²⁾, die vor über Jahresfrist aus Amylenhydrat oder Tertiäramylalkohol nach der Liebmann'schen Reaction das Tertiäramylphenol bereiteten, die Möglichkeit einer Identität ihres Tertiäramylphenols mit Liebmann's Isoamylphenol nicht in Betracht trotz der auffallenden Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Präparate.

Leise Zweifel an der Beweiskraft der von Hr. Senkowski mit dem Amylbenzol aus Isoamylanilin angestellten Versuchs, verbunden mit der Ueberzeugung, dass der Reactionsmechanismus bei der Amyl-

¹⁾ Diese Berichte 24, 2974.

²⁾ Diese Berichte 26, 1646.