

Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand wiederholt mit siedendem Alkohol extrahirt. Die Lösung scheidet beim Stehen verharzte Krystalle ab. Man reinigt dieselben durch Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Thierkohle und krystallisirt sie schliesslich aus starkem Alkohol um. Die neue Verbindung bildet hellorange gefärbte Nadelchen, ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether. Sie schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 129°.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$.

Procente: C 76.80, H 4.80.

Gef. » » 77.12, » 5.23.

Berlin, Technische Hochschule.

80. Ch. Gundlich und E. Knoevenagel: Ueber Derivate des Dihydromonochlorbenzols und ihre Dehydrirung.

(Eingegangen am 14. Januar.)

Früher machte der eine von uns gemeinschaftlich mit A. Klages an diesem Orte Mittheilung über eine Synthese von 1.3-Chlortoluol und 1.3.5-Chlorxylol aus den entsprechenden Dihydroverbindungen ¹⁾; später wurden noch weitere Derivate des 1.3.5-Chlorxylols aus seiner Dihydroverbindung gewonnen ²⁾. Die heutige Mittheilung dient zur Ergänzung der dort erzielten Resultate in der Reihe des *m*-Cymols, des *m*-Isobutyltoluols und des *m*-Hexyltoluols.

Dihydromonochlor-*m*-cymol.

(Methyl-1-isopropyl-3-chlor-5-cyclohexadien.)

Lässt man auf Methyl-1-isopropyl-3-cyclohexenon-5 (früher 3-Methyl-5-isopropyl- Δ_2 -keto-*R*-hexen ³⁾) Phosphorpentachlorid einwirken, so entsteht zunächst ein Dichlorid des Ketons, welches in diesem Falle jedoch unbeständig ist; es spaltet sofort Salzsäure ab und geht in das beständige Dihydrochlor-*m*-cymol über.

Zur Darstellung des Körpers wurden 10 g (1 Mol.) Keton in 30 g trockenem Chloroform gelöst und 14 g (etwas mehr als 1 Mol.) Phosphorpentachlorid allmählich eingetragen. Sobald das Phosphorpentachlorid in Lösung gegangen ist, werden die gebildete Salzsäure und das Phosphoroxychlorid durch Evacuiren unter gleichzeitigem Erwärmen auf ca. 50° abgetrieben. Der Rückstand wird in Eiswasser

¹⁾ Diese Berichte 27, 3019. ²⁾ Diese Berichte 28, 2044.

³⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 288, 328 und 289, 133.

gegossen und so lange unter Zusatz von wenig Aether mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagirt. Die ätherische Schicht wird abgehoben und mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Der Aether wird verdampft und das zurückbleibende Oel im Vacuum destillirt.

Unter 15 mm Druck geht das Dihydrochlor-*m*-cymol bei 106° als farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes Oel über.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{15}Cl$.

Procente: Cl 17.15.

Gef. » » 16.93.

Wie seine früher beschriebenen Analoga wird es durch 95procentige Schwefelsäure unter stürmischer Salzsäureentwicklung und Rückbildung des Ketons zersetzt. Durch Brom und Chinolin konnte es dehydriert werden, genau so, wie bei den anderen früher behandelten Hydrochloriden am angeführten Orte beschrieben wurde. Es lieferte dabei das

5-Chlor-1.3-cymol.

Dieses stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche unter Atmosphärendruck ohne Zersetzung bei 222—223° destillirt.

Analyse: Ber. Procente: Cl 21.06.

Gef. » » 20.90.

Durch Nitrirung lässt es sich wie das *s*-Chlorxylyl in ein Trinitroproduct überführen, in das

2.4.6-Trinitro-5-chlor-1.3-cymol,

welches aus heissem Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 124—125° krystallisirt. In Chloroform ist es leicht löslich. Beim Erhitzen sublimirt es und riecht dann intensiv nach Moschus.

Analyse: Ber. Procente: N 13.8.

Gef. » » 13.3, 13.9.

Wie beim Trinitro-*s*-chlorxylyl liess sich das Chlor durch Kalilauge nicht gegen Hydroxyl austauschen.

Mit Anilin liefert es dagegen das

5-Anilido-2.4.6-trinitro-1.3-cymol.

Zur Darstellung des Körpers erhitzt man das eben beschriebene Trinitrochloreymol mit überschüssigem Anilin etwa 2 Stunden auf 160°, löst das ausser Reaction gebliebene Anilin in Salzsäure und krystallisirt die zurückbleibende Krystallmasse unter Entfärbung mit Thierkohle aus Alkohol um. Der Körper bildet seidenglänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 155°.

Analyse: Ber. Procente: N 15.55.

Gef. » » 15.39.

2.4.6-Trinitro-1.3.5-cymidin.

Erhitzt man das oben beschriebene Trinitrochlorcymol mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf ca. 130°, oder siedet man es am Rückflusskühler mit alkoholischem Ammoniak unter dem Druck einer Quecksilbersäule von etwa 30 cm, so krystallisiren nach dem Einengen schöne, weisse, chlorfreie Krystalle vom Schmelzpunkt 103—104°.

Analyse: Ber. Procente: N 19.71.
Gef. » » 19.27.

Dihydromonochlor-*m*-isobutyltoluol.

(Methyl-1-isobutyl-3-chlor-5-cyclohexadien.)

Das Methyl-1-isobutyl-3-cyclohexenon-5¹⁾ liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid nach der oben gegebenen Vorschrift ein Dihydrochlorisobutyltoluol, welches unter 15 mm Druck bei 113—115° siedet. Es ist ein stark lichtbrechendes Oel, welches mit 95procentiger Schwefelsäure stürmisch Salzsäure entwickelt und das Keton zurückbildet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.13.
Gef. » » 18.44.

Wird es mit Brom und Chinolin behandelt, so liefert es das

5-Chlor-3-isobutyltoluol,

welches bei Atmosphärendruck unzersetzt von 234—235° siedet.

Dihydromonochlor-*m*-hexyltoluol.

(Methyl-1-hexyl-3-chlor-5-cyclohexadien.)

Es wurde aus dem Methyl-1-hexyl-3-cyclohexenon-5 wie seine Analogen dargestellt und siedet bei 25 mm Druck von 148—150°.

Analyse: Ber. Procente: Cl 16.62.
Gef. » » 16.40.

Durch Brom und Chinolin wird es dehydriert und giebt

5-Chlor-3-hexyltoluol,

das bei gewöhnlichem Druck von 273—275° unzersetzt siedet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 16.78.
Gef. » » 16.37.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 336.