

setzung entspricht in Folge dessen auch nicht dem Chloride eines normalen Oxydationsproductes, wie folgende Zahlen darthun:

$C_{14}H_{13}N_4Cl$. Ber. C 61.76, H 4.77, N 20.59 pCt.

Gef. » 42.36, » 3.64, » 12.47, 12.64 pCt.

Schmp. 232°. Löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und beständig gegen Alkalien, zeigt nicht die Formazylreaction, d. h. durch Ammoniak und Schwefelammon tritt nicht Rothfärbung und Rückbildung von Formazylmethan ein.

Dem eben Dargelegten zu Folge und auf Grund früherer Beobachtungen erleiden demnach in der Formazylklasse die Derivate folgender Radicale die normale Oxydation:

H, COOH, COOR, C_6H_5 , $N:NC_6H_5$, $CO \cdot CH_3$, $CO \cdot C_6H_5$, CN.

Die weitere Aufgabe soll sein, diese Atomgruppierungen nach dem Grade ihrer hemmenden Wirkung, d. h. nach der Art ihrer Schwingungsbahnen zu vergleichen.

526. Frédéric Reverdin: Ueber die Wanderung des Jodatomes bei der Nitrirung von aromatischen Jodderivaten.

[III. Mittheilung, bearbeitet mit K. Käcer.]

(Eingegangen am 13. December.)

Nachdem in den früheren Mittheilungen¹⁾ gezeigt wurde, dass bei der Nitrirung von Parajodanisol und Parajodphenetol eine Umlagerung des Jodatomes aus der ursprünglichen Stellung 4, welche es in diesen Derivaten einnimmt, in die Stellung 2 stattfindet, fanden wir es interessant, in dieser Richtung auch die Nitrirung anderer Jodderivate zu untersuchen; zunächst die Einwirkung von Salpetersäure auf Ortho- und Para-Jodtoluol.

Vom *o*-Jodtoluol kennt man nur ein einziges Mononitroderivat vom Schmp. 103–104°, welches Beilstein und Kuhlberg²⁾ durch directes Nitriren des *o*-Jodtoluols mittels rauchender Salpetersäure erhielten, dessen Constitution aber bisher nicht bestimmt wurde. Die beiden theoretisch möglichen Mononitroderivate des *p*-Jodtoluols sind zwar bekannt, dieselben wurden jedoch aus den entsprechenden Nitrotoluidinen durch Ersatz der Amidogruppe gegen Jod dargestellt.

Eines derselben vom Schmp. 60.5–61° ist von Heynemann³⁾ beschrieben worden und entspricht der Constitutionsformel I, das

¹⁾ Diese Berichte 29, 997, 2595.

²⁾ Ann. d. Chem. 158, 347.

³⁾ Ann. d. Chem. 158, 347.

andere, Schmp. 55—56°, von Beilstein und Kuhlberg (loc. cit.) der Constitutionsformel II:

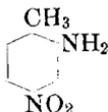


Wir fassten daher den Plan, das bei 103—104° schmelzende Mononitroderivat des *o*-Jodtoluols neuerdings darzustellen und dessen Constitution zu bestimmen, ferner zu untersuchen, welche Derivate bei der Nitrirung von *p*-Jodtoluol entstehen.

Nitrirung des Orthojodtoluols.

Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur in *o*-Jodtoluol das gleiche Gewicht Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) langsam eintropfen und darauf die Flüssigkeit so lange stehen, bis ein Tropfen derselben in Wasser erstarrt, so erhält man als Hauptproduct der Reaction das von Beilstein und Kuhlberg beschriebene Mononitroderivat. Dieser Körper bildet nach dem Ausfällen mit Eis, Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Ligroïn weisse mikroskopische Nadeln, die bei 103° schmelzen.

In der Voraussetzung, dass sich die Nitrogruppe in der Stellung 4 oder 5 befindet, suchten wir zuerst dasselbe Derivat zu erhalten, ausgehend vom Nitrotoluidin, Schmp. 107°, welches nach der Methode von Nölting und Collin¹⁾ dargestellt wurde und die Constitution



besitzt.

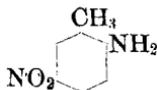
Nach der Zersetzung der Diazoverbindung des letztgenannten Nitrotoluidins mittels Jodkalium erhielten wir jedoch anstatt des erwarteten Jodnitrotoluols, Schmp. 103°, einen neuen, bei 51° schmelzenden Körper, welchem die Constitution eines *p*-Nitro-*o*-jodtoluols zukommt und der nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Alkohol und Ligroïn grosse gelbliche Tafeln bildet, die in dem letzteren Lösungsmittel etwas leichter löslich sind, als das bei 103° schmelzende Derivat.

Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

$C_7H_7NO_2J$. Ber. N 5.32. Gef. 5.39.

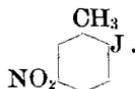
¹⁾ Diese Berichte 17, 265.

Wir griffen nachher zu dem Nitrotoluidin, Schmp. 129.5°, von Beilstein und Kuhlberg¹⁾, welches die Constitution



besitzt.

Indem wir dasselbe der gleichen Behandlung unterwarfen, erhielten wir das *m*-Nitro-*o*-jodtoluol 1,5,2, welches bei 103° schmilzt und die gleichen Eigenschaften wie das durch directes Nitriren von Orthojodtoluol erhaltene Product besitzt, woraus hervorgeht, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf *o*-Jodtoluol als Hauptproduct das folgende Derivat entsteht:



Schmp. 103°.

Nitrirung des Parajodtoluols.

Die Nitrirung des *p*-Jodtoluols wird ausgeführt, indem man dasselbe in feiner Pulverform in das gleiche Gewicht Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) einträgt und bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen lässt. Nachdem man das Product in Eiswasser gegossen, wäscht man es mit Natriumcarbonatlösung, nachher mit Wasser und treibt mit Wasserdampf über.

Bei dieser Destillation geht zuerst ein schnell erstarrender Körper über, welcher aus weissen, mit einem rothbraunen Oel getränkten Krystallen besteht, die sich als *p*-Nitrotoluol erwiesen.

Später geht als Hauptproduct ein gelbes Oel über, welches nur sehr langsam destillirt und nach tüchtigem Abkühlen zu gelben Krystallen erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bildet der Körper gelbliche Nadeln vom Schmp. 60.5°, entsprechend dem *p*-Jod-*o*-nitrotoluol, welches Heynemann beschrieben hat.

Aus dem Rückstande nach der Wasserdampfdestillation haben wir ferner eine geringe Menge einer jod- und stickstoff-haltigen Substanz isolirt, welche aus Ligroin in kleinen citronengelben Prismen vom Schmp. 112° krystallisirt. Diese Substanz lieferte bei der Analyse die Stickstoffmenge, welche ein Dijodnitrotoluol enthalten müsste; die Bildung dieses Derivates kann nicht überraschen, da sich andertheils in dem Reactionsproduct *p*-Nitrotoluol vorfindet.



Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *p*-Jodtoluol entsteht noch ein öliges Product, über dessen Natur wir nicht im Klaren sind.

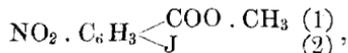
¹⁾ Ann. d. Chem. 158, 345.

Das Hauptproduct der Reaction ist jedoch das *p*-Jod-*o*-nitrotoluol. Unter den Nebenproducten konnten wir, da sie nur in sehr geringer Menge entstanden, kein *o*-Jodtoluolderivat charakterisiren.

Ungeachtet dieser negativen Resultate haben wir noch das Verhalten anderer jodsubstituirtter Körperklassen bei der Nitrirung untersucht. Die in dieser Richtung angestellten Versuche mit *o*-Jodanilin, *p*-Jodanilin und *p*-Jodphenol haben gezeigt, dass Salpetersäure auf diese Substanzen sehr heftig einwirkt unter nachfolgender Jodabspaltung. Was *p*-Jodacetanilid betrifft, so ist es uns nicht gelungen, das bei 122° schmelzende Nitroderivat von Michael und Norton¹⁾ zu erhalten.

Wir haben schliesslich die Methylester der *o*- und *p*-Jodbenzoësauren in das Bereich der Untersuchungen gezogen; diese Ester lieferten bei der Nitrirung Mononitroderivate, welche noch nicht beschrieben wurden.

Der Methylester der *o*-Jodnitrobenzoësaure,



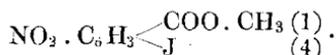
entsteht bei kurzem Erhitzen auf freier Flamme von 1 Theil *o*-Jodbenzoësauremethylester mit 1 Theil Salpetersäure (spec. Gew. 1.51), bis die Entwicklung salpetriger Dämpfe etwas nachlässt. Das Nitrirungsproduct wird auf Eis gegossen und enthält in diesem Zustande, ausser dem Mononitroderivat des Esters, einen beträchtlichen Theil von *o*-Jodbenzoësaure, welche man durch Waschen mit Sodalösung entfernt.

Der in Soda unlösliche Theil wird mit Wasser ausgewaschen und mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisirt, woraus sich das Mononitroderivat in Form von langen blassgelben Nadeln ausscheidet, welche bei 123° schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich sind. Auch aus einem Gemisch von Benzol mit etwas Ligroin krystallisirt der Körper gut in blassgelben Prismen.

Eine Analyse lieferte folgendes Ergebniss:



Methylester der *p*-Jodnitrobenzoësaure,

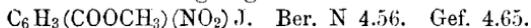


Derselbe wurde erhalten, indem man bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil *p*-Jodbenzoësauremethylester mit 2 Theilen Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) versetzte und nach einiger Zeit auf Eis goss. Das Reactionsproduct wurde wie das vorherige behandelt und lieferte (neben verseiffter *p*-Jodbenzoësaure) ein Mononitroderivat, welches

¹⁾ Diese Berichte 11, 109.

aus einem Gemisch von Benzol mit Ligroin oder aus Methylalkohol in gelben rhombischen Täfelchen vom Schmp. 103.5° krystallisirt.

Die Stickstoffbestimmung ergab:



Die Verschiedenheit der Krystallform und der Schmelzpunkte der beiden Mononitroderivate, welche wir soeben beschrieben haben, beweist offenbar, dass bei der Nitrirung des *p*-Jodbenzoësäuremethylesters keine Umlagerung des Jodatoms stattgefunden hat, wie dieselbe früher bei der Nitrirung von *p*-Jodanisol und *p*-Jodphenetol constatirt wurde. Wie die bisherigen Untersuchungen, deren Fortsetzung wir in Aussicht nehmen, gezeigt haben, steht dieser merkwürdige Fall ganz vereinzelt da.

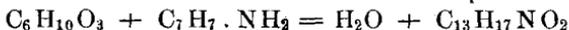
Genf, 11. December 1897.

527. A. Hantzsch und E. v. Hornbostel: Zur Isomerie der Anile und Hydrazone.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. December.)

Durch Einwirkung von Benzylamin auf Acetessigester entstehen, wie von R. Möhlau und v. Hornbostel¹⁾ gefunden wurde, eigenthümlicher Weise zwei sehr leicht in einander umwandelbare Isomere. Dieselben werden unter Wasseraustritt nach der empirischen Gleichung



gebildet, und stehen in folgender Beziehung:

a) Primär gebildetes α -Derivat, Schmp. 79–80°, schwer löslich, beim Schmelzen übergehend in:

β) Secundär gebildetes β -Derivat, Schmp. 21–21.5°, leicht löslich, am Licht langsam wieder in das α -Derivat übergehend.

Für die Erklärung dieser Isomerie wären drei Möglichkeiten vorhanden:

1. Structurisomerie (real gemachte Tautomerie).

a) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ Benzylamidocrotonester.

b) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(: \text{NC}_7\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ Benzylimidobutterester.

2. Stereoisomerie des Kohlenstoffs; weil die Verbindung der Formel 1a als Aethylenderivat in der *Cis*- und *Trans*-Configuration auftreten könnte.

3. Stereoisomerie des Stickstoffs; weil die Verbindung der Formel 1b als Kohlenstickstoffderivat (Anil, Schiff'sche Base) in der *Syn*- und *Anti*-Configuration auftreten könnte.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3376.