

*p*-Amido-Methylstilbazol.

Ich führte die Reduction in derselben Weise wie beim Nitroalkin durch und erhielt einen hellgelben, schlecht krystallisirten Körper, der bei 119° schmilzt und sich in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (in Letzterem etwas schwer) löst.

$C_{14}H_{14}N_2$ . Ber. C 80.0, H 6.7, N 13.3.

Gef. » 79.6, » 6.8, » 13.5.

Salzsaures Salz,  $C_{14}H_{14}N_2.HCl$ . Weisse Blättchen, die sich bei 208° zersetzen unter Gasentwicklung.

Ber. C 68.1, H 6.1.

Gef. » 67.7, » 6.0.

Platindoppelsalz,  $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Röthlich-gelbe Nadeln. Sehr beständig; bei 280° zwar etwas gebräunt, aber noch nicht geschmolzen.

Ber. Pt 23.5. Gef. Pt 23.45.

Quecksilberdoppelsalz,  $C_{14}H_{14}N_2.HCl.HgCl_2$ . Gelbe, seidenglanzende Nadeln aus heissem salzsäurehaltigem Wasser, die bei 176° sich zersetzen.

Ber. C 32.5, H 2.9.

Gef. » 32.3, » 3.3.

Dibromid,  $C_{14}H_{14}N_2Br_2$ . Kleine, weisse Kryställchen aus heissem Alkohol. Zersetzt sich schon bei 157°.

Ber. Br 43.2. Gef. Br 43.0.

#### 470. G. Otto Gaebel: Ueber Producte der partiellen und totalen Reduction des 2.6-Dinitrothymoläthyläthers.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1902.)

Den von A. Ladenburg 1877<sup>1)</sup> zuerst analysirten und beschriebenen 2.6-Dinitrothymoläthyläther, dessen Constitution Mazarra<sup>2)</sup> aufgeklärt hat, habe ich partiell und total zu reduciren versucht und bin dabei zu nachstehenden Resultaten gelangt.

Um aus Thymol den genannten Aether darzustellen, hat sich schliesslich folgende Methode als die beste erwiesen.

Das nach Mazarra<sup>3)</sup> dargestellte Dinitrothymol wird zunächst durch Kochen mit Kalilauge in das in heisser Lösung ungemein anhaftend (etwa nach Wachholder) riechende, in rothen Nadeln krystalli-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1218 [1877].

<sup>2)</sup> Gaz. chim. 19, 160—168.

<sup>3)</sup> Gaz. chim. 20, 140—149.

sirende Kaliumsalz verwandelt und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren aus etwas Kali enthaltender Lösung gereinigt. Die bisher übliche Darstellung des Aethyläthers durch Erhitzen dieses Kaliumsalzes mit molekularen Mengen Aethyljodid<sup>1)</sup> oder Aethylbromid<sup>2)</sup> im Einschmelzrohr während einiger Stunden auf 140—150° lieferte nur unbefriedigende Ausbeuten. Ich habe sie daher dahin modificirt, dass ich das Kaliumsalz durch Silbernitrat in nicht allzu concentrirter Lösung in das in Wasser sehr schwer lösliche, citronengelbe Silbersalz verwandelte. Dasselbe wurde auf dem Thonteller abgepresst und im Trockenschrank sorgfältig getrocknet. Dabei durfte die Temperatur 110° nicht übersteigen, weil ich darüber hinaus bisweilen explosionsartige Zersetzung beobachtete. Nach Zusatz von soviel Alkohol, dass ein Brei entstand, fügte ich nun zu dem Silbersalz etwas mehr als die berechnete Menge Aethyljodid. Die sofort vor sich gehende Umsetzung führte ich durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu Ende. Nach dem Abdestilliren des etwa noch vorhandenen Aethyljodids und Absaugen des gebildeten Jodsilbers krystallisirte der Dinitrothymoläthyläther in beinahe farblosen, wohl ausgebildeten, bei der blossen Betrachtung monoklin erscheinenden Tafeln aus, die, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol getrocknet, schneeweiss erschienen und den Schmp. 53—54° zeigten.

Amidonitrothymoläthyläther,  
 $C_6H(CH_3)(OC_2H_5)(C_3H_7)(NO_2).NH_2$ .

Die partielle Reduction des Dinitrothymoläthyläthers nahm ich nach der von Anschütz und Häusler angegebenen Methode<sup>3)</sup> vor. 10 g Dinitrothymoläthyläther wurden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und ganz allmählich mit 25.2 g Zinnchlorür, der zur Reduction einer Nitrogruppe theoretisch erforderlichen Menge, in alkoholischer, mit Salzsäuregas gesättigter Lösung unter lebhaftem Schütteln und guter Kühlung versetzt. Nach etwa zwölfstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und unter sorgfältiger Kühlung Natronlauge im Ueberschuss hinzugefügt. Nach dem Durchschütteln hatte sich der in Freiheit gesetzte Nitroamidothymoläthyläther als gelbe pulverige Masse auf der Oberfläche der klaren Zinnlösung scharf abgesetzt und konnte abgesaugt und gewaschen werden. Zur Reinigung, besonders von noch unverändertem Dinitrothymoläthyläther, stellte sich die Umwandlung des Aethers in das salzsaure Salz als nothwendig heraus, die durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ausgeführt wurde. Beim

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1218 [1877].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 15, 404 (1877) E. Carstanjen.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 19, 2161 [1886].

Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte in fast weissen Nadeln der salzsaure Amidonitrothymoläthyläther aus. Nach dem Waschen desselben mit salzsäurehaltigem Wasser wurde der Amidonitroäther durch Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung wieder in Freiheit gesetzt und mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er stellt so glänzend gelbe, in heissem Wasser zu einem Oel schmelzende, in Aether und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Stäbchen dar, die aus heissem absolutem Alkohol in rhombischen Tafeln ausfallen, und hat den Schmp. 111—112°. Ausbeute etwa 6—7 g.

0.1177 g Sbst.: 0.2617 g CO<sub>2</sub>, 0.0839 g H<sub>2</sub>O. — 0.1572 g Sbst.: 16 ccm N (10°, 756 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 60.45, H 7.62, N 11.79.  
Gef. » 60.65, » 7.98, » 12.17.

Die Salze der Base, von welchem ich das Chlorhydrat und das Sulfat darstellte, zeichnen sich durch ihre leichte Zerlegbarkeit durch reines Wasser unter Regenerirung der gelben Base aus.

Das salzsaure Salz, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).NH<sub>2</sub>, HCl, durch Lösen der Base in heisser verdünnter Salzsäure gewonnen, stellt rein weisse Nadeln dar, die in Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind, unscharf gegen 195° schmelzen und sich bei 200° zersetzen.

0.1410 g Sbst.: 0.0735 g AgCl.

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 12.90. Gef. Cl 12.89.

Ein schwefelsaures Salz, durch Lösen der Base in absolutem Alkohol, Versetzen mit Schwefelsäure und viel Aether nach geraumer Zeit in weissen, seidenartigen Nadeln erhalten, wird schon beim Trocknen im Vacuumexsiccator wieder gelb. Eine Analyse wurde nicht gemacht.

Der Acetylmidonitrothymoläthyläther, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).NH.COCH<sub>3</sub>, wird durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid im Wasserbade dargestellt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol stellte er sich dar in Form weisser Nadeln vom Schmp. 119°.

0.1653 g Sbst.: 0.3532 g CO<sub>2</sub>, 0.1083 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59.95, H 7.19.  
Gef. » 59.94, » 7.32.

Der Benzoylamidonitrothymoläthyläther, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, bildete sich beim Zutropfen von Benzoylchlorid zur freien Base unter Selbsterwärmen. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbade, sorgfältigem Zerstören des überschüssigen Benzoylchlorids durch mehrmaliges Auskochen mit ver-

dünnter Natronlauge und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt ich die Verbindung in Form weisser, in Aether löslicher Nadeln vom Schmp. 138°.

0.1519 g Sbst.: 0.3694 g CO<sub>2</sub>, 0.0911 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.62, H 6.48.

Gef. » 66.34, » 6.71.

Brom-amido-nitro-thymoläthyläther, C<sub>6</sub>Br(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(NO<sub>2</sub>).NH<sub>2</sub>. Der in Schwefelkohlenstoff gelöste Amido-nitrothymoläthyläther wurde im Verhältniss von 1 Mol. zu 2 Atomen mit Brom versetzt. Sofort fiel ein schneeweisser Körper, das bromwasserstoffsäure Salz des Bromsubstitutionsproductes, aus, das, abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, nach dem Trocknen auf dem Wasserbade aus heissem Chloroform umkrystallisirt und in weissen Nadeln erhalten wurde. Hieraus bildete sich beim Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung der freie Bromamidonitroäther. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei er häufig ölig ausfiel, stellte er glänzend goldgelbe, auch in Aether und Schwefelkohlenstoff lösliche, rhombische Tafeln dar und zeigte den Schmp. 75°.

0.1720 g Sbst.: 0.2872 g CO<sub>2</sub>, 0.0875 g H<sub>2</sub>O. — 0.1865 g Sbst.: 0.1112 g Ag Br.

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Br. Ber. C 45.40, H 5.40, Br 25.21.

Gef. » 45.55, » 5.69, » 25.38.

Noch schwächer basisch als der Amidonitroäther, bildet der Bromamidonitroäther mit Säuren in wässriger Lösung keine Salze mehr.

Das salzsaure Salz konnte aber leicht erhalten werden, wenn man den Bromamidonitrothymoläthyläther in Aether löste und trockenes Salzsäuregas einleitete. Es schied sich dabei sofort in weissen Nadeln ab, die sich, mit Aether gewaschen, unter Gelbwerden wieder allmählich in die Base verwandelten. Mit salzsäurehaltigem Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet, schmolz es unter Zersetzung gegen 156°.

Der Acetylamidonitrobromthymoläthyläther konnte durch Acetyliren unter gewöhnlichen Bedingungen nicht erhalten werden.

Der Benzoylamido-nitro-brom-thymoläthyläther, C<sub>6</sub>Br.(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(NO<sub>2</sub>).NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, bildete sich dagegen leicht beim Erwärmen des Körpers mit Benzoylchlorid. Nach der üblichen Reinigung krystallisirten schliesslich aus heissem, verdünntem Alkohol weisse, quadratische Blättchen, die bei 171° schmolzen und beim längeren Liegen an der Luft gelb wurden.

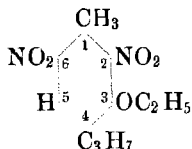
0.1847 g Sbst.: 0.3645 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br. Ber. C 54.13, H 5.03.

Gef. » 53.83, » 5.36.

Bestimmung der Constitution des erhaltenen Nitro-amidothymoläthyläthers.

Der nach oben angegebener Methode dargestellte Dinitrothymoläthyläther, dem nach Mazarra<sup>1)</sup> die Constitution



zukommt, liefert bei der partiellen Reduction, da das Product derselben einheitlich ist, entweder einen Körper von der Constitution a) oder b).



Um dies zu entscheiden, ersetzte ich die Amidogruppe durch Wasserstoff, wobei ein Nitrothymoläthyläther entstehen musste, der die Nitrogruppe entweder in 2- oder in 6-Stellung enthält. Da der 6-Nitrothymoläthyläther und ebenso der daraus dargestellte 6-Acetyl-amidothymoläthyläther<sup>2)</sup> bekannt sind, so liess sich durch Vergleich des von mir dargestellten Nitro- und Acetyl-amido-Aethers mit diesen leicht ein zwingender Schluss auf die Stellung der Nitro- bzw. Amido-Gruppe und damit auch auf die Constitution des Nitroamidothymoläthyläthers ziehen. Um die Vergleichsobjecte zu vermehren, versuchte ich noch, den salzsauren 6-Amidothymoläthyläther, dessen Platinsalz und die Benzoylverbindung, sowie die entsprechenden Verbindungen des von mir erhaltenen Aethers darzustellen. Dies ergab folgende Einzelheiten.

Nitrothymoläthyläther. Der Ersatz der Amidogruppe in dem fraglichen Amidonitroäther durch Wasserstoff geschah durch Diazotiren der heissen schwefelsauren Lösung in absolutem Alkohol mit Natriumnitrit. Das Reactionsproduct, das schliesslich eine dunkelgrüne Farbe angenommen hatte, wurde von der Hauptmenge des Alkohols und des entstandenen Aethylnitrits durch Erwärmen auf dem Wasserbade befreit und mit Wasser versetzt, welches ein dunkelbraunes Oel abschied. Dasselbe war mit Wasserdämpfen flüchtig und stellte, mit Aether aufgenommen und mit Chlorcalcium getrocknet, nach dem Verdunsten des Aethers eine hellgelbe Flüssigkeit dar, die auch in

<sup>1)</sup> Gaz. chim. XIX, 160—168 und XX, 140—149.

<sup>2)</sup> L. und E. Hoffmann, Verfahren zur Darstellung von Thymacetin (D. R.-P. 67568 vom 1. November 1891, Kl. 12).

einer Kältemischung nicht erstarrte. Der erhaltene Körper war offenbar ein Nitrothymoläthyläther, den ich aber nicht näher untersuchte, da ich ihn weiter verarbeiten wollte und mir nur wenig davon zur Verfügung stand.

Der entsprechende bekannte 6-Nitrothymoläthyläther, den ich ebenfalls mit alkoholischer Kalilauge und Aethyljodid aus 6-Nitrothymol, nach Schiff<sup>1)</sup> über 6-Nitrosothymol durch Oxydation mit alkalischer Ferricyankaliumlösung erhalten, darstellte, ist in Alkohol und Aether löslich und bildet hellgelbe, rhombische Platten, die bei 60—61° schmelzen.

Salzsaurer Amidothymoläthyläther,  $C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(C_3H_7).NH_2.HCl$ . Den von mir erhaltenen ölförmigen Nitrothymoläthyläther unterwarf ich nun in verdünntem Alkohol der Reduction mit Zinn und Salzsäure. Die Reduction war in etwa 1½ Stunden beendet. Nach dem Verjagen der Hauptmenge des Alkohols krystallisirte in gut ausgebildeten kurzen Nadeln das Zinnchlorürdoppelsalz des entstandenen Amidothymoläthyläthers aus, das ich nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure mit Schwefelwasserstoff zerlegte. Das ausgeschiedene gelbe Zinnsulfür wurde abfiltrirt und das klare Filtrat bis zur beginnenden Krystallbildung eingedampft. Beim Erkalten krystallisirte der salzsaure Amidothymoläthyläther in wohl ausgebildeten, schneeweissen Nadeln aus. Dieselben wurden aus salzsäurehaltigem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisirt und zeigten schliesslich etwas undeutlich den Schmelzpunkt 204° mit darauffolgender Zersetzung.

0.1298 g Subst.: 0.2970 g  $CO_2$ , 0.0885 g  $H_2O$ . — 0.1876 g Subst.: 0.1185 g AgCl.

$C_{12}H_{20}NOCl$ . Ber. C 62.71, H 8.78, Cl 15.43.  
Gef. » 62.42, » 8.88, » 15.62.

Das Platindoppelsalz,  $(C_{12}H_{19}NO.HCl)_2PtCl_4$ , entsteht beim Versetzen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Platinchlorid in der Kälte zuerst als pulveriger Niederschlag, der sich nach längerem Stehen in röthlich-gelbe Nadeln umwandelt. Mit Wasser erwärmt, zersetzt sich das Doppelsalz. In Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, zeigt es den Schmelzpunkt 169—170° unter Zersetzung.

0.1512 g Subst.: 0.0371 g Pt.

$C_{24}H_{40}N_2O_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 24.47. Gef. Pt 24.54.

Das entsprechende salzsaure Salz des 6-Amidothymoläthyläthers,  $C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5)(C_3H_7).NH_2.HCl$ , wurde aus dem 6-Nitrothymoläthyläther wie das obige salzsaure Salz dargestellt. Die Reduction ging ziemlich schwierig vor sich. Nach Beendigung derselben kry-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 1500 [1875].

stallisirte beim Erkalten des Filtrates sofort das salzsaure Salz des 6-Amidothymoläthyläthers, das — aus heissem salzsäurehaltigem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt — lange, weisse Nadeln darstellte. In Alkohol gelöst und mit Aether gefällt, zeigte es un- deutlich den Schmelzpunkt 227—230° unter Schwärzung und Zer- setzung.

0.1470 g Sbst.: 0.3376 g CO<sub>2</sub>, 0.1186 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>ONCl. Ber. C 62.71, H 8.78.

Gef. » 62.65, » 9.03.

Ein Platindoppelsalz konnte nicht dargestellt werden, da das zugesetzte Platinchlorid unter Grünfärbung der Flüssigkeit fast augen- blicklich reducirt wurde.

Die Acetylverbindung des fraglichen Amidothymol- äthyläthers, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).NH.CO.CH<sub>3</sub>, wurde er- halten beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumacetat auf dem Wasserbade. Ein höheres Erhitzen führte Verharzung herbei. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol fiel die Acetylverbindung in weissen, feinen, in Aether leicht, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln aus vom Schmp. 109°.

0.1763 g Sbst.: 0.4598 g CO<sub>2</sub>, 0.1448 g H<sub>2</sub>O. — 0.1530 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 742 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 71.43, H 9.00, N 5.97.

Gef. » 71.14, » 9.19, » 6.40.

Der entsprechende 6-Acetylamidothymoläthyläther, (CH<sub>3</sub>. CO.NH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, der, von L. und E. Hofmann<sup>1)</sup> aus dem 6-Nitrothymoläthyläther mit Zinn und Eisessig dargestellt, unter dem Namen Thymacetin kurze Zeit dem Arzneischatz angehörte und auch von mir aus dem salzsauren 6-Amidothymoläthyläther mit Essig- säureanhydrid und trockenem Natriumacetat erhalten wurde, krystalli- sirte aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 136°.

Die Benzoylverbindung des zu bestimmenden Amido- thymoläthyläthers, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), ist aus dem salzsauren Salz mit Benzoylchlorid leicht darzustellen und krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol, worin sie leicht löslich ist, in weissen Blättchen vom Schmp. 144° aus. Sie konnte aus Materialmangel nicht in gewünschtem Maasse gereinigt werden.

0.1409 g Sbst.: 0.3925 g CO<sub>2</sub>, 0.1007 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 76.71, H 7.80.

Gef. » 75.99, » 8.00.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 67568, Kl. 12.

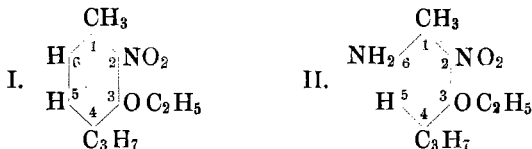
Der 6-Benzoylamidothymoläthyläther,  $(C_6H_5.CO.NH)C_6H_2(CH_3)(OC_2H_5).C_3H_7$ , zeigt, in gleicher Weise wie die letzte Verbindung dargestellt, aus heissem verdünnten Alkohol, worin er ziemlich schwer löslich ist, in Form weisser Nadeln erhalten, einen Schmp. 151—152°.

0.1318 g Sbst.: 0.3710 g  $CO_2$ , 0.0945 g  $H_2O$ .

$C_{19}H_{23}NO_2$ . Ber. C 76.71, H 7.80.

Gef. » 76.78, » 8.02.

Die eben angeführten Thatsachen zeigen ohne Weiteres, dass der Amidothymoläthyläther, der sich von dem von mir dargestellten Amidonitroäther ableitet und den zum Vergleich angezogenen Verbindungen zu Grunde liegt, nicht identisch ist mit dem 6-Amidothymoläthyläther. Die Amidogruppe des Ersteren muss also die 2-Stellung inne haben. Der Nitrothymoläthyläther, aus welchem der 2-Amidoäther hervorgegangen ist, hat somit die Constitution I:



Daraus folgt, dass der Amidonitroäther, der durch Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff den 2-Nitrothymoläthyläther liefert und durch partielle Reduction des 2.6-Dinitrothymoläthyläthers entsteht, die Constitution II besitzt.

#### Partielle Reduction des 2.6-Dinitrothymoläthyläthers mit alkoholischem Schwefelammonium.

Anschütz und Häusler<sup>1)</sup> hatten die Beobachtung gemacht, dass bei der partiellen Reduction des *o*, *p*-Dinitrotoluols mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung das bei 104—105° schmelzende *o*-Amido-*p*-Nitrotoluol entsteht, während mit alkoholischem Schwefelammonium hauptsächlich das bei 78° schmelzende *p*-Amido-*o*-Nitrotoluol gebildet wird. Dies veranlasste mich zu untersuchen, ob auch beim Dinitrothymoläthyläther die interessante Thatsache eintritt, dass durch Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure gerade die Nitrogruppe reducirt wird, die das alkoholische Schwefelammonium verschont, ob ich also bei der partiellen Reduction des Dinitroäthers mit Schwefelammonium zum 2-Amido-6-Nitrothymoläthyläther gelangen könnte. Die Reduction geschah in üblicher Weise.

Das Reactionsproduct wurde schliesslich mit Wasser versetzt, wobei sich ein gelber, pulverförmiger Körper abschied. Das Gemisch

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2161 [1886].



dieses Körpers und des während des Schwefelwasserstoff-Einleitens ausgefallenen Schwefels wurde abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure erwärmt, die den Ersteren bald löste. Beim Erkalten der filtrirten Lösung schieden sich weisse Nadeln ab, die beim Waschen mit Wasser wie der 2-Nitro-6-Amidothymoläthyläther gelb wurden und sich beim Erhitzen mit Kaliumcarbonatlösung in ein gelbes, allmählich schmelzendes Pulver verwandelten. Nach dem Umkrystallisiren des beim Erkalten wieder fest gewordenen Körpers aus heissem verdünntem Alkohol, stellte er gelbe flache Stäbchen vom Schmp. 111—112° dar. Da auch das Acetylungsproduct weisse Nadeln vom Schmp. 119° bildete, konnte das entstandene Reactionsproduct als 2-Amido-6-Nitrothymoläthyläther angesprochen werden. Alkoholisches Schwefelammonium greift also in diesem Falle dieselbe Nitrogruppe an wie Zinnchlorür in salzsaurer alkoholischer Lösung.

#### Totale Reduction des 2,6-Dinitrothymoläthyläthers.

Das von Ladenburg zuerst analysirte Product der totalen Reduction des 2,6-Dinitrothymoläthyläthers<sup>1)</sup>, der salzsaure Diamidothymoläthyläther, lieferte bei der Analyse keine mit den berechneten übereinstimmenden Resultate. Ich versuchte daher nochmals, analysenreines Material darzustellen. Die Reduction und Gewinnung des Reductionsproductes geschah nach Carstanjen<sup>2)</sup> mit Zinn und Salzsäure, Entfernen des Zinns aus dem entstandenen Zinnchloriddoppelsalz mit Schwefelwasserstoff und Verdampfen der verdünnten Salzsäure unter Schwefelwasserstoff-Einleiten bis zur Krystallisation. Nur modificirte ich diese allgemein übliche Reductionsmethode dahin, dass ich den Dinitrokörper in Alkohol löste und dann Zinn und Salzsäure einwirken liess, wobei die Reduction in etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden beendet war, während sie ohne Alkohol mehrere Tage dauerte. Zur Reinigung des hierbei entstandenen salzsauren Diamidoäthers löste ich ihn nach einmaligem Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure in Alkohol und fällte ihn mit Aether, wobei er sich augenblicklich abschied. Von dem bald tiefvioletten Alkoholäthergemisch abgesaugt, stellte der Körper ein schneeweisses Pulver dar, das aber schon beim Nachwaschen mit Aether und noch mehr beim Trocknen im Vacuum-exsiccator violett wurde. Der Körper schwärzt sich bei 215°, um bei etwa 230° unter Gasentwicklung sich zu zersetzen. Die Verbrennung des violettgefärbten Körpers gab folgende Zahlen, die allerdings auch nur annähernd auf die Formel



stimmten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1218 [1877].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 15, 407 [1877].

0.1687 g Sbst.: 0.3067 g CO<sub>2</sub>, 0.1200 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 51.22, H 7.89.

Gef. » 49.59, » 7.96.

Nochmals aus alkoholischer Lösung mit Aether gefällt und mit Schwefelwasserstoff-haltigem Aether gewaschen, ergab das Salz bei der Chlor-Bestimmung nachstehende Zahlen:

0.3330 g Sbst.: 0.3364 g AgCl.

Ber. Cl 25.215. Gef. Cl 24.98.

Tetracetyldiamidothymoläthyläther, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).  
(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).[N(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Bei einem Versuch durch Acetyliren ein gut charakterisirtes Derivat des Diamidothymoläthyläthers darzustellen, gelangte ich zu einer Verbindung, in welcher sämmtliche vier Wasserstoffatome durch die Acetylgruppe ersetzt sind. Die Acetylierung geschah in der Weise, dass das salzsaure Salz mit berechneten Mengen trocknen Natriumacetats, sowie mit Essigsäureanhydrid im Ueberschuss versetzt und damit etwa 2 Stdn. am Rückflusskühler in schwachem Sieden erhalten wurde. Die anfangs tiefviolette Reaktionsmasse wurde dabei farblos. Der durch Auskochen mit Wasser erhaltene Auszug schied beim Erkalten einen farblosen, festen Körper ab, der, mehrfach aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 146° hatte und weisse Schuppen bildete.

0.1356 g Sbst.: 0.3170 g CO<sub>2</sub>, 0.0930 g H<sub>2</sub>O. — 0.2228 g Sbst.: 15.2 ccm N (16°, 760 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.78, H 7.50, N 7.46.

Gef. » 63.77, » 7.68, » 7.95.

#### 471. F. Ullmann und F. Consonno: Ueber Halogendinitronaphtaline.

(Eingegangen am 15. Juli 1902).

Beim Behandeln von  $\alpha$ -Chlornaphtalin mit Salpetersäure erhielt Atterberg<sup>1)</sup> das 1.4-Chlornitronaphtalin. Dies scheint jedoch nicht das einzige Reactionsproduct zu sein, da nach den Angaben des D. R.-P. No. 120585 neben dem 1.4-Derivat auch noch das 1.8- und 1.5-Chlornitroderivat entstehen. Nitriert man das  $\alpha$ -Chlornaphtalin energischer, so bildet sich ein Gemenge zweier Chlordinitronaphtaline, die bei 180° und 106° schmelzen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 427 [1876].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 9, 928 [1876]; Ann. d. Chem. 160, 68 [1871].