

Institute, Worcester, U. S. A.; sie ist sicher, so wie mir, der überwiegenden Mehrzahl der Fachgenossen unbekannt geblieben.

Andererseits ist der Fuchsingehalt der betr. rothen Niederschläge im November 1900 quantitativ bestimmt worden und daher nicht nur eine Annahme. Ob meine Versuche durch die etwa $1\frac{1}{3}$ Jahre früher ausgeführten Versuche Gabriel's als widerlegt zu gelten haben, darauf werde ich zurückkommen, wenn es mir möglich sein sollte, Einsicht von dem Inhalte der Letzteren zu nehmen.

Aber ganz abgesehen davon, möchte ich Einspruch dagegen erheben, dass es zulässig sein soll, eine Publication schlechthin als widerlegt zu bezeichnen auf Grund einer Arbeit, die nach der Art ihrer Veröffentlichung nur einem ganz beschränkten Kreise von Fachgenossen zugänglich geworden sein kann.

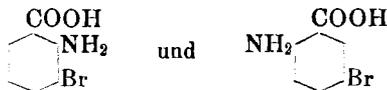
Uebrigens geht aus der Arbeit von A. Hantzsch¹⁾, auf welche der Verfasser sich beruft, keineswegs hervor, dass die rothe Farbe der betr. Fällungen von chinoider (Rosanilinium-)Base herrührt, derselbe beweist nur (was mit meinen Beobachtungen übereinstimmt), dass der Niederschlag vermuthlich Imidbase enthält; über deren Farbe äussert sich Hr. Hantzsch nicht, und dieselbe wird schwerlich roth sein, da die Aetherlösung dieser Base gelbbraun gefärbt ist.

Basel, Februar 1904.

156. E. Noelting: Ueber die Gleichwerthigkeit der Stellungen 2 und 6 im Benzolkerne.

(Eingegangen am 16. Februar 1904.)

Die Gleichwerthigkeit der Stellungen 1.2 und 1.6 im Benzol ist durch zahlreiche Untersuchungen nachgewiesen worden. So wurde aus den beiden Brom-amido-benzoë Säuren²⁾:



dieselbe Anthranilsäure, aus dem Nitrotoluidin³⁾, NO_2  NH_2 , das

Orthonitrotoluol, durch dessen Reduction das Orthotoluidin, das Ausgangsproduct obigen Nitroderivates, erhalten u. s. w.

¹⁾ Diese Berichte **33**, 752 [1900].

²⁾ Hübner und Petermann, Ann. d. Chem. **149**, 129.

³⁾ Cunerth, Ann. d. Chem. **172**, 225; Green u. Lawson, Soc. **59**, 1014.

Es sind demnach unter Zugrundelegung der alten Kekulé'schen Formel die beiden Schemata:



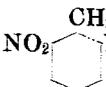
identisch. Man könnte aber immerhin noch den Einwand erheben, dass eine der beiden Lagen die begünstigtere sei, und dass die eine Verbindung in die andere übergehe.

Um diesem Einwand zu begegnen, hat schon vor längerer Zeit Lobry de Bruyn¹⁾ aus dem Dinitrobenzol durch aufeinander folgendes Behandeln mit methyl- resp. äthyl-alkoholischem Cyankalium und Kali die Verbindungen:

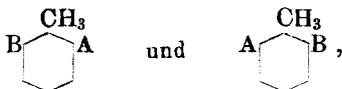


dargestellt und die Identität derselben nachgewiesen. Die Reaction verläuft aber nicht glatt und erst bei verhältnissmässig hoher Temperatur, sodass auch hier die Möglichkeit von Umlagerungen nicht ausgeschlossen ist.

Es ist mir deshalb nicht ganz überflüssig erschienen, noch weitere Beiträge zur Lösung dieser Frage zu liefern. Dank den Arbeiten von Lepsius²⁾ bringt die Chemische Fabrik Griessheim seit einigen

Jahren das benachbarte Dinitrotoluol, , in beliebigen

Mengen in den Handel. Ersetzt man in demselben durch Reduction, Diazotirung u. s. w. die beiden Nitrogruppen nacheinander durch andere Gruppen A, B, so erhält man, in bei niedriger Temperatur glatt verlaufenden Reactionen, die Verbindungen:



welche miteinander verglichen werden.

Die Gruppen A und B können natürlich sehr verschiedene sein. In allen Fällen hat sich die vollständige Identität der beiden Körper ergeben.

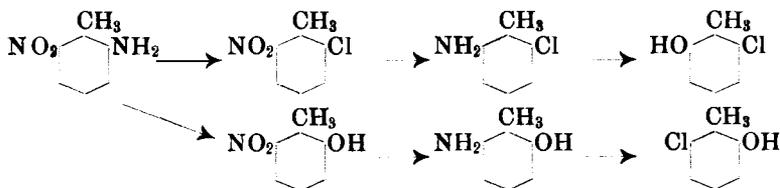
¹⁾ Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. 2, 205—235.

²⁾ Lepsius, Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte, Frankfurt a/M. 1896, S. 116.

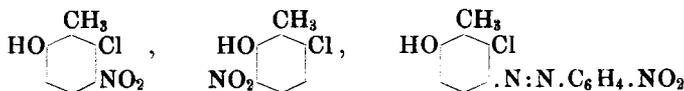
An den Versuchen haben sich die HHrn. Filipkowski, Sellet, Frossard, Mathé und ganz besonders mein Assistent Hr. R. Hartmann beteiligt; der Letztere hat dieselben sämtlich wiederholt, sowie auch fast alle Analysen gemacht. Endlich hat auch Hr. A. Lipp eine grössere Anzahl Versuche wiederholt und alle Schmelzpunkte kontrollirt.

Die ausgeführten Versuchsreihen sind die folgenden:

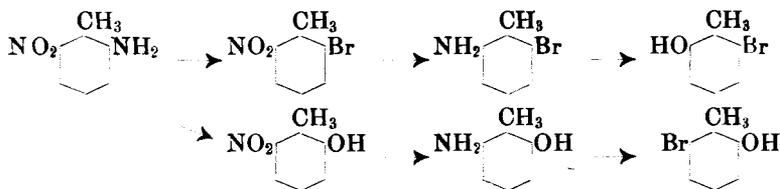
I.



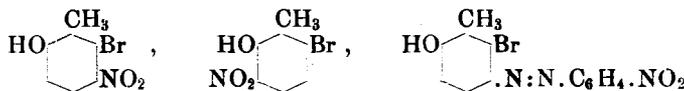
Die beiden Chlorkresole wurden identificirt durch directen Vergleich und durch die Darstellung ihrer Mononitro- und Nitrophenylazo-Derivate:



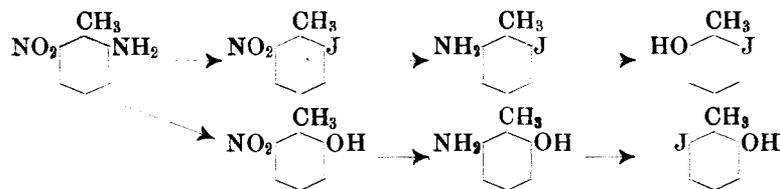
II.

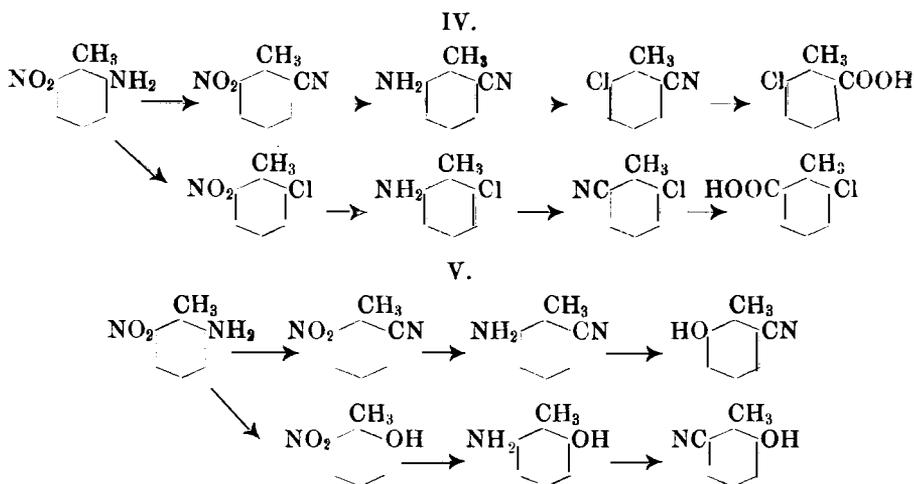


Identitätsnachweis durch die Benzoylverbindungen, die Nitro- und die Nitrophenylazo-Derivate:



III.





Experimentelles.

I. Versuchsreihe.

Das käufliche 1.2.6-Dinitrotoluol wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung zu dem

1-Methyl-2-amino-6-nitro-benzol

reducirt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in langen, gelben Nadeln, aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Blättchen und schmilzt bei 92° , während Cunerth¹⁾, Ullmann²⁾, sowie Green und Lawson³⁾ 91.5° angeben. Durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür oder besser mit Kupferpulver wurde das schon von Green und Lawson dargestellte

1-Methyl-2-chlor-6-nitro-benzol

erhalten, welches bei 37.5° schmolz.

$C_7H_6O_2ClN$. Ber. Cl 20.64, N 8.18.

Gef. » 20.57, » 8.25.

Folgendes Verfahren lieferte 78 pCt. der theoretischen Ausbeute: 50 g Nitrotoluidin wurden in 75 g concentrirter Salzsäure und 750 ccm Wasser mit 165 ccm $\frac{2}{1}n$.Nitrit bei $+10^{\circ}$ diazotirt, die Diazolösung auf 0° abgekühlt, mit 40 g gefälltem Kupferpulver versetzt und nach

¹⁾ Cunerth, Ann. d. Chem. 122, 223.

²⁾ Ullmann, diese Berichte 17, 1957 [1884].

³⁾ Green und Lawson, Journ. chem. Soc. 1891, 1013—1019; diese Berichte 25, R. 276 [1892].

drei Stunden, nachdem die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte, mit Wasserdampf destillirt, wobei 50 g Chlornitrotoluol erhalten wurden. Cohn¹⁾, der denselben Körper neuerdings durch Chloriren von *o*-Nitrotoluol erhielt, findet den Schmelzpunkt bei 37°.

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde das schon von Höinig²⁾, sowie von Wynne und Greeves³⁾ beschriebene

1-Methyl-2-chlor-6-amino-benzol

erhalten in Form eines farblosen, sich aber an der Luft rasch bräunenden Oeles vom Sdp. 245° bei 760 mm Druck.

C_7H_8ClN . Ber. Cl 25.02, N 9.99.
Gef. » 24.9, » 9.89.

Die Acetverbindung schmolz bei 156°, die Benzoylverbindung bei 173°. Höinig, der dieselbe jedenfalls in nicht reinem Zustande vor sich hatte, giebt für die Acetverbindung 140° an, Wynne 154°, Cohn 157°; für die Benzoylverbindung findet Letzterer 165°.

Durch Diazotiren und Verkochen geht dieses Chlortoluidin über in

1-Methyl-2-chlor-6-oxy-benzol,

welches, aus Wasser umkrystallisirt, schöne lange, weisse Nadeln bildet, die bei 86° schmelzen.

Je 5 g salzsaures Chlortoluidin werden in einem kochenden Gemisch von 34 g concentrirter Schwefelsäure und 350 g Wasser gelöst und unter Umrühren rasch abgekühlt. Man lässt langsam 18 ccm $\frac{1}{2}$ -*n*-Natriumnitrit zufließen und rührt während 2—3 Stdn. das Reaktionsgemisch gut durch. Alsdann fügt man ein Gemisch von 35 g concentrirter Schwefelsäure und 350 ccm Wasser zu und erwärmt auf dem Wasserbade.

Nach dem Erkalten scheidet sich das Chlorkresol in Form von langen Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt 4.5 g d. h. 86 pCt. der Theorie.

C_7H_7OCl . Ber. Cl 24.91. Gef. Cl 25.12.

Nitrirung des 1-Methyl-2-chlor-oxy-benzols.

9 g Chlorkresol werden in 90 g Eisessig mit einem Nitrirgemisch von 4 g 100-procentiger Salpetersäure und 8 g Eisessig bei + 10° vorsichtig nitrirt. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wird in Wasser

¹⁾ Cohn, Monatsh. für Chem. 22, 482 [1901].

²⁾ Höinig, diese Berichte 20, 2417 [1887].

³⁾ Wynne und Greeves, diese Berichte 29, R. 868 [1896].

gegossen. Das erhaltene Product besteht aus gleichen Theilen flüchtigem und nicht flüchtigem Nitroderivat.

Das mit Wasserdampf flüchtige Nitroproduct hat nach Analogie mit dem *o*-Nitrophenol die Constitution eines

1-Methyl-2-chlor-5-nitro-6-oxy-benzols

und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 64.5°.

Dem nichtflüchtigen Derivate kommt hingegen zweifellos die Formel eines *p*-Nitroderivates zu, und es wäre somit

1-Methyl-2-chlor-3-nitro-6-oxy-benzol.

Aus Wasser umkrystallisirt, schmilzt es bei 135°:

Ber. <i>o</i> - u. <i>p</i> -Derivat für C ₇ H ₆ O ₃ NCl	Cl	18.93,	N	7.46.
Gef. <i>o</i> -Derivat	»	»	»	18.80, » 7.39.
» <i>p</i> -Derivat	»	»	»	19.10, » 7.37.

Beide Nitroproducte färben Wolle gelb an.

Einwirkungsproduct von Diazo-*p*-nitrobenzol auf
1-Methyl-2-chlor-6-oxy-benzol.

2 g *p*-Nitranilin werden wie gewöhnlich diazotirt und in die alkalische Lösung von 2.7 g Chlorkresol gegossen. Das Azoderivat scheidet sich unlöslich aus. Es löst sich leicht in Alkohol, und nach 3—4-maligem Umkrystallisiren aus 50-proc. Alkohol zeigt es den Schmp. 230°.

Andererseits wurde durch Diazotiren und Verkochen des 1.2.6-Nitrotoluidins das schon von Ullmann¹⁾ dargestellte

1-Methyl-2-oxy-6-nitro-benzol

erhalten. Aus Wasser in Gegenwart von Thierkohle umkrystallisirt, bildet es schöne, glänzende, weisse oder schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 145° (Ullmann 142—143°) schmelzen. Hält man folgende Bedingungen ein, so beträgt die Ausbeute 90 pCt. der theoretisch berechneten.

15 g Nitrotoluidin werden in 55 g concentrirter Schwefelsäure, mit 500 ccm Wasser verdünnt, gelöst und mit 7.5 g Natriumnitrit — in der doppelten Menge Wasser gelöst — unter Kühlung diazotirt. Die Diazolösung wird nach ca. 2 Stunden mit 1500 ccm Wasser und 150 g concentrirter Schwefelsäure verdünnt und bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt das Nitrokresol aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Ausäthern noch ca. 1 g Product. Ausbeute 13.5 g.

C₇H₇O₃N. Ber. N 9.15. Gef. N 9.27.

Nitroindazol bildet sich unter diesen Bedingungen nur sehr wenig.

Mit Zinnchlorür und Salzsäure gewinnt man das von Ullmann¹⁾ schon beschriebene

1-Methyl-2-oxy-6-amino-benzol

in Form des Chlorhydrats, welches an der Luft unbeständig ist und im Vacuum oder in einer Schwefeldioxydatmosphäre aufbewahrt werden muss. Die freie Base entsteht aus dem Salz durch Versetzen mit Sulfit, Extrahiren mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 129° (Ullmann 124—128°).

C_7H_9ON . Ber. N 11.38. Gef. N 11.21.

1-Methyl-2-oxy-6-chlor-benzol.

11g 6-Amino-*o*-kresolchlorhydrat werden in 7g Salzsäure und 150g Wasser mit 34 ccm $\frac{2}{1}$ -*n*. Natriumnitritlösung auf ein Mal versetzt und dann in eine abgekühlte Kupferchlorürlösung eingegossen. Nach dem Anwärmen treibt man das Chlorkresol mit Wasserdämpfen über. Die Ausbeute beträgt 45—50 pCt.; sie verringert sich aber bedeutend, wenn man das Amino-*o*-kresol langsam diazotirt, indem die Diazolösung hierbei trübe wird.

Der Schmelzpunkt liegt bei 86°.

C_7H_7OCl . Ber. Cl 24.91. Gef. Cl 25.10.

Das 2-Oxy-6-chlortoluol ist in Eigenschaften, Schmelzpunkt und Analyse identisch mit dem 6-Oxy-2-chlortoluol, und ein Gemisch der beiden Körper zeigt den unveränderten Schmelzpunkt.

Beim Nitriren erhält man unter denselben Bedingungen wie beim 6-Oxy-2-chlortoluol die gleichen Producte, nämlich das mit Wasserdämpfen flüchtige *o*-Derivat vom Schmp. 65° und das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige *p*-Derivat vom Schmp. 135°.

Ber. *o*- und *p*-Derivat für $C_7H_6O_2NCl$. . Cl 18.93, N 7.46.

Gef. *o*-Derivat » » . . » 19.01, » 7.57.

» *p*- » » » . . » 19.10, » 7.54.

Unveränderte Schmelzpunkte bei der Mischprobe.

Das Einwirkungsproduct von Diazo-*p*-nitrobenzol auf 2-Oxy-6-chlortoluol schmilzt bei 229°. (Mischprobe).

II. Versuchsreihe.

1-Methyl-2-brom-6-nitro-benzol.

14.5 g Nitrotoluidin werden mit 22 g concentrirter Salzsäure und 250 ccm Wasser gelöst und abgekühlt, bei 0° mit 50 ccm $\frac{2}{1}$ -*n*. Natriumnitrit diazotirt und nach einigem Stehen in der Kälte mit einer

¹⁾ Ullmann, diese Berichte 17, 1961 [1884].

Kupferbromürlösung versetzt, welche man durch Kochen von 12.5 g Kupfersulfat, 48 g Bromkalium, 11 g concentrirter Schwefelsäure, 15 g Kupferspähen und 280 ccm Wasser erhielt.

Die gut gemischten Lösungen lässt man 2—3 Stunden stehen, erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade und treibt alsdann die sehr flüchtige Verbindung über. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der theoretisch berechneten.

Aus verdünntem Alkohol erhält man gelblich-weiße Nadeln vom Schmp. 41°.

$C_7H_6O_2NBr$. Ber. Br 37.04. Gef. Br 37.49.

1-Methyl-2-brom-6-amino-benzol.

15 g Bromnitrotoluol werden mit 50 g Zinnchlorür und 70 g concentrirter Salzsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade reducirt. Beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz der Base krystallinisch ab, welches abgesaugt, mit Natronlauge zersetzt und mit Wasserdampf destillirt wird. Es geht ein gelbes Oel über, welches unzer setzt destillirt. Sdp. 253—255°. Die Base färbt sich am Lichte rothbraun.

Mit Acetanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure bildet sich das Acetylderivat; schöne weiße Nadeln, Schmp. 158°.

$C_9H_{10}NOBr$. Ber. N 6.14. Gef. N 6.21.

Das Sulfat der Base bildet weiße Blättchen, die bei 256° schmelzen.

1-Methyl-2-brom-6-oxy-benzol.

9 g Bromtoluidin-2.1.6 werden in 15 g Salzsäure (bezw. 7.5 g Schwefelsäure) und 200 ccm Wasser gelöst, auf -5° abgekühlt und langsam mit 25 ccm $\frac{2}{1-n}$. Natriumnitrit diazotirt. Man lässt 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und giesst in ein Gemisch von 60 g concentrirter Schwefelsäure und 700 ccm Wasser. Die Stickstoffentwicklung ist nach etwa 3-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendet. Man filtrirt von eventuell vorhandenen geringen Mengen Harz heiss ab, und erhält beim Erkalten das *o*-Brom-*o*-kresol in schönen, langen, weissen Nadeln vom Schmp. 95°. Aus der Lösung lässt sich noch etwas Kresol durch Aether extrahiren.

C_7H_7OBr . Ber. Br 42.78. Gef. Br 42.84.

Die Benzoylverbindung schmilzt bei 76°.

Durch Einwirkung von 1 Mol. diazotirtem *p*-Nitranilin auf die alkalische Lösung von 1 Mol. Kresol gewinnt man das Azoderivat, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 215° schmilzt.

Durch Nitriren in Eisessig erhält man, wie beim 2-Chlor-6-oxytoluol, zwei Nitroverbindungen, deren eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Statt mit Wasserdampf zu destilliren, kann man durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol die beiden Isomeren trennen. Es krystallisirt zunächst das

1-Methyl-2-brom-5-nitro-6-oxy-benzol

in gelben Blättchen aus, Schmp. 64°. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem etwas löslich. Kalter Alkohol und Benzol lösen es ebenfalls, heisser Alkohol sehr leicht.

$C_7H_6O_3NBr$. Ber. N 6.03. Gef. N 6.13.

Das

1-Methyl-2-brom-3-nitro-6-oxy-benzol

entsteht neben dem *o*-Derivat in geringen Mengen. Schmp. 145.5°.

1-Methyl-2-oxy-6-brom-benzol.

Unter Kühlung werden 10 g 6-Amido-*o*-kresolbase in 150 ccm Wasser und 20 g concentrirter Schwefelsäure mit 40 ccm $\frac{2}{1}$ -*n*. Natriumnitrit diazotirt und zur erhaltenen Lösung eine Kupferbromürlösung (s. 2-Brom-6-nitrotoluol) in berechneter Menge zugefügt. Nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur destillirt man das Bromkresol mit überhitztem Wasserdampf.

Aus Wasser krystallisirt die Verbindung in schönen, weissen Nadeln, welche bei 94.5° schmelzen (Mischprobe).

C_7H_7OBr . Ber. Br 42.78. Gef. Br 42.90.

Die Benzoylverbindung schmilzt bei 78° (Mischprobe).

Die Nitriren wurde genau wie bei 2-Brom-6-oxytoluol ausgeführt, wobei zwei Nitroderivate entstanden: 1. das mit Wasserdämpfen flüchtige *o*-Nitrophenolderivat. Schmp. 63°, in vorwiegender Menge:

$C_7H_6O_3NBr$. Ber. N 6.03. Gef. N 6.12,

und das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige *p*-Derivat. Schmp. 145.5°.

Bei der Einwirkung von diazotirtem *p*-Nitranilin auf das 2-Oxy-6-brom-toluol entsteht die Azoverbindung, welche bei 215° schmilzt.

Die Identität des 2-Brom-6-oxytoluols mit dem 6-Brom-2-oxytoluol ergibt sich weiter noch aus der Gleichheit der Löslichkeitsverhältnisse.

Die Bestimmung wurde in Wasser von 70° im V. Meyer'schen Apparate vorgenommen.

2-Brom-6-Oxytoluol.

Die bei 70° gesättigte Lösung wog bei 20° . . 3.659 g

Der Rückstand der eingedampften Lösung wog 0.0345 »

In 3.6245 g Wasser von 70° waren somit 0.0345 g Substanz gelöst.

» 100 » » » » sind » 0.95 » » » »

2-Oxy-6-Bromtoluol.

Die bei 70° gesättigte Lösung wog bei 20° . . 3.2335 g
 Der Rückstand der eingedampften Lösung wog 0.032 »
 In 3.2015 g Wasser von 70° waren somit 0.032 g Substanz gelöst.
 » 100 » » » » sind » 0.99 » » »

Bei allen diesen Verbindungen, sowie bei den weiter unten beschriebenen wurden stets auch die Schmelzpunkte des Gemisches bestimmt und mit denen der einzelnen Componenten identisch gefunden.

III. Versuchsreihe.

1-Methyl-2-jod-6-nitro-benzol.

42 g Nitrotoluidin-1.2.6 wurden in schwefelsaurer Lösung mit 20 g Natriumnitrit diazotirt und nach 2-stündigem Stehen in eine concentrirte Lösung von 45 g Jodkalium langsam eingegossen. Man lässt über Nacht stehen, entfernt das freigewordene Jod mit Natronlauge oder Sulfit und treibt die Verbindung mit überhitztem Wasserdampf über. Aus Aether krystallisirt sie in derben, gelblich-weißen Krystallen vom Schmp. 35 5°.

$C_7H_6O_2NJ$. Ber. J 48.29. Gef. J 48.39.

1-Methyl-2-jod-6-amino-benzol.

50 g Jodnitrotoluol werden in 140 g Zinnchlorür und 200 ccm concentrirter Salzsäure allmählich eingetragen; zur Beendigung der Reaction wird auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Uebersättigen mit Natronlauge wird mit Wasserdampf destillirt. Die Base geht als Oel über. Zur Reinigung destillirt man im Vacuum. Ausbeute 38 g.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 254°.

C_7H_8NJ . Ber. N 6.01, J 54.51.
 Gef. » 6.10, » 54.59.

Das Acetylderivat schmilzt bei 166° und bildet weisse Nadeln.

1-Methyl-2-jod-6-oxy-benzol.

6.5 g Jodtoluidin werden in schwefelsaurer Lösung mit 2.1 g Natriumnitrit diazotirt und in Gegenwart von 25 g concentrirter Schwefelsäure und 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt.

Mit überhitztem Wasserdampf geht die Substanz in Form lauger, weisser, seidenglänzender Nadeln über. Schmp. 90°.

C_7H_6OJ . Ber. J 54.27. Gef. J 54.31.

1-Methyl-2-oxy-6-jod-benzol.

6 g Amidokresol (2-Oxy-6-amino-toluol) werden mit 2.1 g Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung, wie schon angegeben, diazotirt.

Die Diazolösung wird langsam in eine Lösung von 10 g Jodkalium eingetragen; nach mehrstündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt und nach dem Entfärben der Lösung mit Bisulfit mit überhitztem Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat wird ausgeäthert und das gewonnene Jodkresol mehrere Male aus Wasser unter Zusatz von Thierkoble krystallisirt. Ausbeute 8 g. Schmp. 90°.

C_7H_7OJ . Ber. J 54.27. Gef. J 54.33.

IV. Versuchsreihe.

1-Methyl-2-cyan-6-nitro-benzol.

Die in bekannter Weise aus 50 g Nitrotoluidin erhaltene Diazolösung lässt man in eine Cuprocyanid-Lösung einfließen, welche aus 120 g Kupfersulfat in 500 ccm Wasser und 134 g Cyankalium in 220 g Wasser dargestellt ist.

Nach 12-stündigem Stehen wird der gebildete Niederschlag abfiltrirt und mit überhitztem Wasserdampf unter Zusatz von etwas Kaliumcyanid destillirt.

Aus Alkohol krystallisirt, bildet das Cyannitrotoluol weisse Krystalle, welche bei 69,5° schmelzen. Ausbeute 45 g.

$C_8H_6O_2N_2$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.38.

1-Methyl-2-cyan-6-amino-benzol.

24 g des obigen Nitrocyanoluols werden in 48 g absolutem Alkohol gelöst und in 116 g Zinnchlorür und 160 g concentrirter Salzsäure eingetragen. Das Zinndoppelsalz scheidet sich beim Erkalten aus, wird abgessugt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und in Wasser gelöst. Das Zinn fällt man mit Schwefelwasserstoff aus. Macht man nun die zinnfreie Lösung alkalisch, so scheidet sich die Base aus, welche man aus Wasser krystallisirt. Sie bildet seidenglänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 95,5°. Ausbeute 16 g.

$C_8H_8N_2$. Ber. N 21.21. Gef. N 21.32.

1-Methyl-2-cyan-6-chlor-benzol.

10 g Cyan-6-aminotoluol werden in 30 g concentrirter Salzsäure und 150 g Wasser gelöst, abgekühlt und unter schneller Zugabe von 38 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natriumnitrit diazotirt. Diese Diazolösung fügt man zu der Kupferchlorürlösung, welche aus 25 g Kupfersulfat, 7 g Kupfer-spähnen, 12 g Chlornatrium, 12 g concentrirter Schwefelsäure und 250 ccm Wasser hergestellt war.

Nach 2-stündigem Stehen destillirt man mit Wasserdampf. Es geht ein farbloses Oel über, welches in der Kälte erstarrt. Schmp. 19°.

Zur Reinigung destillirt man es im Vacuum, wo es unter 28 mm Quecksilberdruck bei 107° siedet. Ausbeute 9 g.

C_8H_6NCl . Ber. N 9.19, Cl 23.36.
Gef. » 9.29, » 23.30.

1-Methyl-2-carboxy-6-chlor-benzol¹⁾.

4 g 2-Cyan-6-chlortoluol werden unter Rückfluss mit 100 cem 20-procentiger Kalilauge 5 Stunden gekocht, wobei alles in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz in schönen, glänzenden Nadeln aus. Durch Zusatz von Säure wird die freie Carbonsäure erhalten, welche aus Alkohol in Form von kleinen Nadeln, bei 159° schmelzend, krystallisirt. Ausbeute 98 pCt.

$C_8H_7O_2Cl$. Ber. Cl 20.76, C 56.35, H 4.11.
Gef. » 20.69, » 56.25, » 4.23.

1-Methyl-2-chlor-6-cyan-benzol.

12 g 2-Chlor-6-aminotoluol werden in 23.4 g concentrirter Salzsäure und 240 g Wasser gelöst und bei 0° vorsichtig diazotirt. Die Diazolösung lässt man alsdann in eine Lösung von Kupfercyanür einfließen, welche aus 33 g Kupfersulfat, 36 g Kaliumcyanid und 200 cem Wasser hergestellt wird. Nach 2-stündigem Stehen destillirt man mit Wasserdampf. Das übergehende Oel erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 19°. Siedepunkt bei 29—30 mm Druck 109—110°. Ausbeute 9 g. Durch Diazotiren in schwefelsaurer Lösung erhöht sich die Ausbeute auf 10 g.

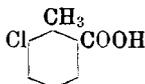
C_8H_6NCl . Ber. N 9.19, Cl 23.36.
Gef. » 9.28, » 23.47.

1-Methyl-2-chlor-6-carboxy-benzol.

Die Bedingungen waren genau dieselben wie für die Darstellung des 6-Chlor-2-carboxytoluols. Schmp. 159°.

$C_8H_7O_2Cl$. Ber. C 56.35, H 4.11, Cl 20.76.
Gef. » 56.44, » 4.29, » 20.79.

¹⁾ Krüger, diese Berichte 18, 1758 [1885], sowie Claus und Bayer, Ann. d. Chem. 274, 310, finden den Schmp. 155° für die Säure, welche aus bei 189.5° siedendem Chlorxylol erhalten wurde. Sie entsteht auch beim Chloriren von *o*-Toluylsäure, hat zweifellos die Formel



und ist also die gleiche wie obige.

V. Versuchsreihe.

1-Methyl-2-cyan-6-oxy-benzol.

5 g 2-Cyan-6-aminotoluol werden in 15 g concentrirter Schwefelsäure und 150 ccm Wasser gelöst, hierauf mit 19 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natriumnitrit bei 0° langsam diazotirt und dann 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Cyankresol aus. Zur Reinigung krystallisirt man es aus Wasser um; es bildet weisse Nadelchen vom Schmp. 195°.

C_8H_7ON . Ber. C 72.18, H 5.26, N 10.53.
Gef. » 72.31, » 5.35, » 10.56.

1-Methyl-2-oxy-6-cyan-benzol.

5.5 g 2-Oxy-6-aminotoluol werden in 7.5 g concentrirter Schwefelsäure und 150 g Wasser gelöst und durch einen einmaligen Zusatz von 17 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natriumnitrit bei 0° diazotirt. Diese Diazolösung gießt man alsdann in eine Kupfercyanür-Lösung, welche aus 16 g Kupfersulfat, 18 g Cyankalium und 100 ccm Wasser bereitet wird. Es bildet sich ein Niederschlag, den man nach 2-stündigem Stehen und 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade abfiltrirt. Man extrahirt den Niederschlag mit Aether und verdunstet denselben. Der Rückstand aus der ätherischen Lösung wird aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 195°.

C_8H_7ON . Ber. C 72.18, H 5.26, N 10.53.
Gef. » 72.29, » 5.36, » 10.57.

Anschliessend an obige Untersuchung sei es mir gestattet, einen neuen Beweis für die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome im Benzol und die Constitution der isomeren Biderivate des Benzols mitzuthemen, den ich schon seit mehreren Jahren in meinen Vorträgen gebe, und der sich durch seine grosse Einfachheit empfiehlt. Er stützt sich auf dieselben Grundsätze, welche Ladenburg, Hübner, Koerner und Griess den ihrigen zu Grunde gelegt haben, und die als bekannt vorausgesetzt werden dürfen. Derselbe ist von mir auf der französischen Naturforscherversammlung in Boulogne im Jahre 1899 vorgetragen, aber in Deutschland noch nicht veröffentlicht worden. Neunen wir die sechs Wasserstoffatome des Benzols a, b, c, d, e, f. Behandelt man Benzol mit Salpetersäure, so wird eines der Wasserstoffatome — z. B. a — durch die Nitrogruppe ersetzt. Durch Reduction entsteht das Aminobenzol, Anilin, in welchem natürlich die Amidogruppe ebenfalls die Stelle a einnimmt. Verwandeln wir das Anilin nun in Brombenzol, und behandeln dieses mit Jodmethyl und Natrium, so erhalten wir das Toluol, $C_6H_5.CH_3$. Dieses liefert, der Nitrirung unterworfen, drei isomere Nitrotoluole, in welchen CH_3 in a, die Nitrogruppe in b, c bezw. d steht. Durch Reduction entstehen die drei Toluidine, die als o, m, p bezeichnet werden; aus diesen durch Acety-

lirung, Oxydation und Entacetylirung die drei Amidobenzoësäuren, welche sämthlich, durch Abspaltung von CO_2 in Aniline übergeföhrt werden, die unter sich und mit dem als Ausgangsmaterial angewandten, identisch sind. In diesen Anilinen steht die Amidogruppe in a, b, c und d, also sind diese vier Stellungen unter einander gleichwerthig. Es bleibt nun zu beweisen, dass einem Wasserstoffatom, z. B. a, gegenüber je zwei symmetrische Stellungen vorhanden sind.

Gehen wir von dem Orthotoluidin, in dem wir CH_3 in a, NH_2 in b annehmen, aus. Durch Nitriren seiner Acetverbindung und Verseifung bilden sich, wie ich constatirt habe, alle vier Nitroorthotoluidine gleichzeitig. Da a und b besetzt sind, so müssen in denselben die Nitrogruppen die Stellungen c, d, e und f einnehmen. Durch Elimination der Amidogruppe entstehen nun vier Nitrotoluole, ac, ad, ae, af. Die beiden Ersteren sind das schon oben erhaltene *m*- und *p*-Nitrotoluol. Die Verbindung ae ist *m*-Nitrotoluol, identisch mit ac; af ist *o*-Nitrotoluol, identisch mit ab.

Dieses entsteht aus dem Nitrotoluidin, Schmp. 92^0 ; ad aus dem Nitrotoluidin, Schmp. 107^0 , ac aus dem Nitrotoluidin, Schmp. 97^0 , und ae aus demjenigen, welches bei 128^0 schmilzt. Da $ac = ae$ und $ab = af$, so sind die Stellungen $c = e$ und $b = f$, also alle sechs, identisch.

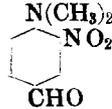
Die drei Toluidine lassen sich durch bekannte Reactionen in die drei Xylole verwandeln. Das *o*-Xylol, welches zwei Nitroderivate liefert, ist 1.2- und dementsprechend auch das *o*-Toluidin, die Phtalsäure u. s. w.; das *m*-Xylol giebt drei Nitroderivate, ist also 1.3; das Paraxylol, welchem nur ein Nitroderivat entspricht, ist 1.4 und dem *m*- bzw. *p*-Toluidin, aus welchem sie erhalten werden können, resp. der Isophtal- und Terephtal-Säure kommen natürlich die gleichen Stellungen zu. (Vergl. hierzu diese Berichte 18, 2687 [1885]).

Mülhausen i/E., Chemie-Schule.

157. E. Noelting und J. Demant: Ueber den Nitro-*p*-dimethylamino-benzaldehyd und einige seiner Abkömmlinge.

(Eingegangen am 2. März 1904.)

Der Nitro-*p*-dimethylamino-benzaldehyd wurde von dem Einem, von uns in Gemeinschaft mit Herzberg vor etwa 14 Jahren dargestellt und zur Bereitung einiger Farbstoffe benutzt, über welche nichts veröffentlicht worden ist. Später ist er von der Actiengesellschaft für Anilinfabrication patentirt worden¹⁾. Man erhält ihn mit vorzüglicher Ausbeute nach den in der Patentschrift gemachten Angaben.

Dass ihm wirklich die ihm dort zugeschriebene Constitution  zukommt, geht aus der Thatsache hervor, dass es unter keinen Um-

¹⁾ D. R.-P. 92010, Friedländer IV, 141.