

Darin hat Montagne freilich nicht ganz Unrecht, daß der experimentelle Beweis, den ich für die Stieglitz-Schroetersche Theorie der Beckmannschen Umlagerung erbracht habe, ein Analogiebeweis ist; ich halte eben, wie schon früher (l. c.) gesagt, a priori für unwahrscheinlich, daß es gelingen wird, die Substanzen mit einwertigem Stickstoffatom, die ich einerseits bei der Beckmannschen Umlagerung aus den Oximen der Ketone, andererseits bei der von mir beobachteten Umlagerung der Ketondiazide als Zwischenprodukte annehme, zu isolieren und eventl. zu identifizieren. Aber es scheint mir doch keine schlechte Beweisführung zu sein, aus ähnlichem Reaktionsverlauf auf ähnliche Zwischenprodukte zu schließen; da nun über meine Interpretation des Umlagerungsverlaufs bei den Ketondiaziden kein Zweifel laut geworden ist, zudem die Analogie der Umlagerung der Säureazide einerseits, der Säurehydroxamide (Hydroxamsäuren) andererseits derjenigen der Ketonazide und Ketonoxime als Parallele zur Seite steht, wird man meinem Analogieschluß auf die Umlagerung der Ketoxime Beweiskraft nicht absprechen können. Im übrigen bleibe ich bemüht, das Bild der Beckmannschen und der ähnlichen intramolekularen Atomverschiebungen experimentell noch weiter auszugestalten.

Bei den Experimenten dieser Arbeit hat mich mein früherer Privatassistent, Hr. Dr. phil. L. Galatty, in dankenswerter Weise unterstützt.

168. A. Kliegl und Karl Haas: Über *o, o'*-Dinitro-tolan.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

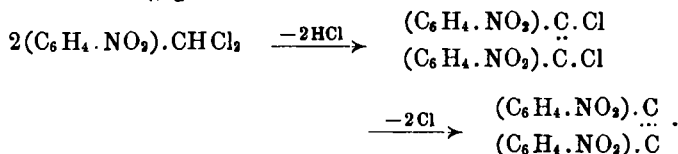
(Eingegangen am 18. April 1911.)

Bei Versuchen, welche eine möglichst glatte Rückverwandlung von *o*-Nitrobenzalchlorid in *o*-Nitrobenzaldehyd bezwecken, haben wir die Beobachtung gemacht, daß *o*-Nitrobenzalchlorid mit äthylalkoholischem Alkali in eigentümlicher Weise unter Bildung eines chlorfreien, in gelben Nadeln krystallisierenden Körpers von der empirischen Formel $C_{14}H_8O_4N_2$ reagiert. Seine Zusammensetzung wie seine Bildungsweise veranlaßten uns, ihn für *o, o'*-Dinitro-tolan anzusprechen, was durch die weiteren Ergebnisse unserer Untersuchung durchaus bestätigt wurde.

Alkoholisches Alkali bewirkt demnach beim *o*-Nitrobenzalchlorid nicht nur eine Chlorwasserstoff-Entziehung wie beim *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid, die dabei in Dinitrostilbene übergehen¹⁾, sondern weiter-

¹⁾ Bischoff, B. 21, 2072 [1888]; Strakosch, B. 6, 328 [1873].

hin auch noch eine Chlor-Abspaltung. Als Zwischenprodukt der Reaktion muß man dabei entweder *o, o'*-Dinitrostilben-dichlorid oder *o, o'*-Dinitrotolan-dichlorid erwarten, je nachdem der eine oder der andere Vorgang zuerst verläuft. Einen dieser beiden Körper zu isolieren, ist uns nun allerdings nicht gelungen; da wir aber beobachten konnten, daß *o*-Nitrobenzalchlorid auch unter anderen Umständen, so bei höherer Temperatur oder im Sonnenlicht, zur Chlorwasserstoff-Abspaltung neigt, während es sich andererseits gegenüber unseren Versuchen, durch Metalle Chlor zu entziehen, sehr ablehnend verhielt¹⁾, möchten wir dem durch die nachstehenden Formeln veranschaulichten Reaktionsmechanismus den Vorzug geben.



Bedingung dafür ist freilich, daß *o, o'*-Dinitrotolandichlorid unter dem Einfluß alkoholischen Alkalis sehr leicht Chlor abgibt, eine Annahme, die bis zu einem gewissen Grade durch das analoge Verhalten der beiden Tolandichloride gestützt wird²⁾. Hier erfolgt allerdings die Einwirkung des alkoholischen Kalis erst bei 180°. Man könnte versucht sein, die vermutete große Reaktionsfähigkeit der Chloratome im *o, o'*-Dinitrotolan-dichlorid auf den Einfluß der *ortho*-ständigen Nitrogruppe zurückzuführen. Wir möchten aber dabei nicht unterlassen, nochmals darauf hinzuweisen, daß von einer solch erhöhten Reaktionsfähigkeit bei ähnlichen, negativ substituierten Verbindungen, dem *o, o'*-Dichlorstilbendichlorid³⁾, sowie dem *o*-Chlor- und *o*-Nitrobenzalchlorid Metallen gegenüber nichts zu bemerken ist. In all diesen Fällen erwies sich im Gegenteil das aliphatische Chlor recht fest gebunden. Offenbar spielt eben außer der Beweglichkeit der Halogenatome auch die spezifische Wirkung des halogenabspaltenden Mittels eine nicht unwesentliche Rolle. Aus diesem Grunde möchten wir einen Teil der oben zugunsten unserer Anschauung geäußerten Argumente nicht gerade für zwingend ansehen.

Dagegen ist die Natur unseres Reaktionsproduktes durch eine klare, anderweitige Synthese mit aller Sicherheit festgestellt. *o, o'*-Di-

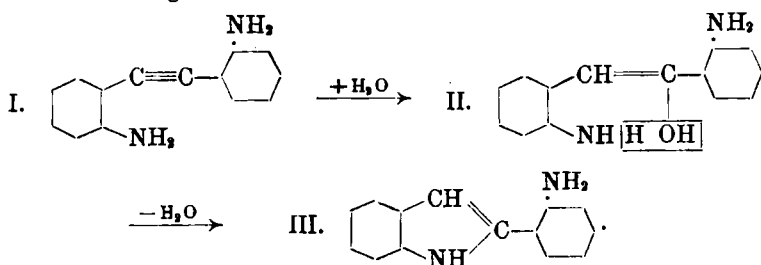
¹⁾ Auch *o*-Chlorbenzalchlorid wird nach J. Wislicenus und Gill »durch Metalle auffallend schwer angegriffen«. B. 26, 650 [1893].

²⁾ Limpricht und Schwanert, B. 4, 379 [1871].

³⁾ J. Wislicenus und Gill, l. c.

nitrostilben-dichlorid¹⁾, das wir durch Addition von Chlor an *trans*-*o, o'*-Dinitrostilben darstellten, spaltet beim Erwärmen mit alkoholischem Alkali in recht glatter Weise 2 Mol. Chlorwasserstoff ab und ergibt dabei dieselbe Verbindung, die wir aus *o*-Nitrobenzalchlorid erhalten hatten.

Die Reduktion des Nitrokörpers lieferte uns *o, o'*-Diamido-tolan (I), das sich beim Erwärmen mit konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure in eine isomere Verbindung umlagert. Wir fassen sie auf Grund ihrer Bildung als α -(*o*-Amidophenyl)-indol (III) auf. Der Umlagerungsvorgang dürfte dahin zu deuten sein, daß zunächst durch Addition von Wasser an die dreifache Bindung *o, o'*-Diamido-desoxybenzoin (II) entsteht, das dann unter Wasserabspaltung in das Indolderivat übergeht.



Für beide Reaktionsphasen sind Analogien bekannt. So ergeben Phenyl- und *o*-Amidophenyl-acetylen bei Behandlung mit wasserhaltiger, konzentrierter Schwefelsäure Acetophenon bzw. *o*-Amido-acetophenon²⁾, Tolan und *p, p'*-Diamidotolan verwandeln sich unter ähnlichen Bedingungen in Desoxybenzoin bzw. *p, p'*-Diamido-desoxybenzoin³⁾; andererseits bildet sich bei der Reduktion von *o*-Nitro-desoxybenzoin an Stelle des zu erwartenden *o*-Amido-desoxybenzoin durch Wasseraustritt aus diesem α -Phenylindol⁴⁾.

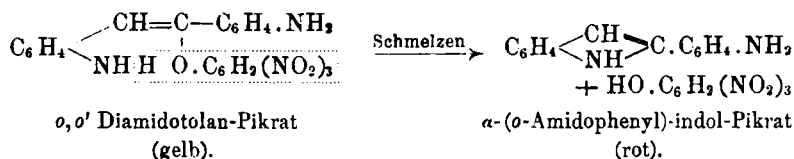
¹⁾ Wir beabsichtigten ursprünglich, für diesen Versuch das von Bischoff (B. 21, 2074 [1888]) schon beschriebene *trans*-*o, o'*-Dinitrostilben-dibromid zu benutzen, mußten aber die Erfahrung machen, daß die Addition von Brom an *trans*-*o, o'*-Dinitrostilben nur sehr langsam und nie vollständig erfolgt. Die Reindarstellung des Körpers ist daher mit großen Verlusten verbunden. Dieselbe geringe Neigung, Brom aufzunehmen, weist nach Elbs und Bauer (J. pr. [2] 34, 344 [1886]) auch *p, p'*-Dinitrostilben auf.

²⁾ Friedel und Balsohn, B. 14, 364 [1881]. — Baeyer und Blöm, B. 17, 964 [1884].

³⁾ Béhal, A. ch. [6] 15, 421 [1888]. — Kalle & Co., D. R.-P. Nr. 45371, Friedländer II, 457.

⁴⁾ Pictet, B. 19, 1065 [1886].

Die Umlagerung zum Indolderivat erfolgt auch beim Schmelzen des *o, o'*-Diamido-tolan-Pikrates. Der Vorgang läßt sich auf ganz analoge Weise erklären, wenn man die Annahme machen will, daß in diesem Pikrat — es enthält zweisäurige Base und Pikrinsäure im Verhältnis 1 : 1 — nicht ein Salz, sondern eine Pikrinsäure-Verbindung des Kohlenwasserstoffs, ein Anlagerungsprodukt von Pikrinsäure an die dreifache Bindung, vorliegt:



Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig ergab *o, o'*-Dinitrotolan einen in gelben Prismen krystallisierenden, bei 206° schmelzenden Körper, der erwartetermaßen die Zusammensetzung eines Dinitro-benzils aufwies. Seine Eigenschaften stehen allerdings in erheblichem Widerspruch mit den Resultaten Popovicis, der *o, o'*-Dinitrobenzil als farblose Stäbchen vom Schmp. 151° beschreibt. Es soll bei der Oxydation von »*o, o'*-Dinitrobenzoin« entstehen, das sich aus *o*-Nitrobenzaldehyd durch Benzoin-Kondensation gewinnen lasse¹⁾. Ekecrantz und Ahlqvist haben die Richtigkeit dieser Angaben wiederholt bestritten²⁾, ohne indes bis jetzt die Natur der fraglichen Verbindungen aufklären zu können. Wir wollen hier ganz davon absehen, ob der von Popovici aus *o*-Nitrobenzaldehyd erhaltene Körper wirklich *o, o'*-Dinitrobenzoin ist oder nicht. Auf keinen Fall kann — darauf haben schon Ekecrantz und Ahlqvist in ihrer letzten Publikation hingewiesen — in dem farblosen Oxydationsprodukt *o, o'*-Dinitrobenzil vorliegen; denn dieses muß, wie Benzil, farbig sein.

Dagegen erschien die Identität unseres *o, o'*-Dinitrobenzils mit einem der bereits beschriebenen Dinitrobenzile unbekannter Konstitution nicht unmöglich. Die von Zagumeny durch Nitrierung von Benzil erhaltenen Isomeren³⁾ konnten allerdings wegen der viel niedriger liegenden Schmelzpunkte nicht in Betracht kommen, wohl aber Golubeffs »Isodinitrobenzil«, das sich bei der Oxydation von α - und γ -Dinitro-desoxybenzoin bildet⁴⁾. Da aus der α -Modifikation dabei außerdem noch *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure entstehen, könnte man sich veranlaßt sehen, dieses Isodinitrobenzil für eine *m, p'*-Ver-

¹⁾ B. 40, 2562 [1907]; 41, 1851 [1908].

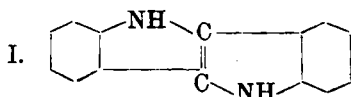
²⁾ B. 41, 878 [1908]; 43, 2606 [1910].

³⁾ Ж. 4, 278 [1872]. ⁴⁾ Ж. 13, 23 [1881].

bindung anzusprechen und den beiden genannten Dinitro-desoxybenzoinen die Formeln



zuzuweisen. Mit einer solchen Auffassung stände aber in Widerspruch die Angabe Golubeffs über das Verhalten des Isodinitrobenzils bei der Reduktion, die eine Diiminoverbindung $C_{14}H_{10}N_2$ ergibt¹⁾. Mag diese nun, wie Golubeff meint, Diiminotolan sein, oder mag sie, was uns viel annehmbarer erscheint, ein zweifach kondensiertes Indol (I)



darstellen, auf jeden Fall erfolgt bei der Reduktion Ringschluß, und zwar derart, daß beide Stickstoffatome daran beteiligt sind. Das ist doch wohl nur möglich, wenn beide sich in *ortho*-Stellung befinden. Dieselbe Überlegung stellt Dahmann²⁾ in seiner Dissertation an, von der wir, da ihr Inhalt nicht anderweitig publiziert ist, erst nach Abschluß unserer Arbeit Kenntnis nehmen konnten. Er kommt aber nicht in die Lage, die *ortho*-Stellung der beiden Nitrogruppen im Isodinitrobenzil nachweisen zu können. Wir haben nun, um die Frage zu entscheiden, uns die Verbindung nach den Angaben Golubeffs hergestellt und durch eine Mischprobe ihre Identität mit unserem *o, o'*-Dinitrobenzil dargetan. γ -Dinitrodesoxybenzoin ist demnach gleichfalls als Di-*ortho*-verbindung zu definieren, während Golubeffs α -Modifikation ein *o, o'*-Dinitrodesoxybenzoin-haltiges Körpergemenge gewesen sein muß.

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit wäre es nabeliegend gewesen, auch das Verhalten von *p*-Nitrobenzalchlorid gegen alkoholisches Kali zu studieren. Wir haben davon Abstand genommen, weil nach einer mit Hrn. Prof. Thiele getroffenen Vereinbarung die Untersuchung dieses Falles ihm bzw. einem seiner Mitarbeiter vorbehalten bleiben sollte.

¹⁾ *Z.* 16, 577 [1884]. Da uns die Originalliteratur nicht zur Verfügung stand, waren wir bezüglich dieser Arbeiten Golubeffs angewiesen auf die Angaben von Beilsteins Handbuch III, 219 und 282, sowie die Referate in *B.* 13, 2403 [1880]; 14, 2067 [1881]; 17c, 581 [1884] und in den *J.* 1880, 720; 1881, 615; 1884, 1056.

²⁾ J. Dahmann, Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Lophin und Benzil, Inauguraldissertation. Berlin 1909.

m-Nitrobenzalchlorid reagiert mit äthylalkoholischem Alkali der Hauptsache nach in ganz normaler Weise unter Bildung von *m*-Nitrobenzal-diäthylacetal. In geringer Menge aber treten dabei noch zwei weitere Körper auf, deren Untersuchung z. Z. noch nicht abgeschlossen ist. Doch läßt sich bereits sagen, daß keine dieser beiden Verbindungen der Dibenzylreihe angehört.

Experimentelles.

o, o'-Dinitro-tolan aus *o*-Nitro-benzalchlorid.

Die Einwirkung von äthylalkoholischem Alkali auf *o*-Nitrobenzalchlorid erfolgt schon bei Zimmertemperatur und verläuft unter Wärmeentwicklung. Die besten Ausbeuten an *o, o'*-Dinitrotolan liefern nach unseren Erfahrungen etwa folgende Versuchsbedingungen:

Man löse 7 g Natrium (das $1\frac{1}{2}$ -fache des theoretisch Nötigen) in ca. der 15-fachen Gewichtsmenge Alkohol auf und füge zu der auf 35–40° abgekühlten Lösung unter Umschütteln 20.6 g im Vakuum destilliertes *o*-Nitrobenzalchlorid¹⁾. Einem Steigen der Temperatur über 50° ist unter allen Umständen durch kurzes Eintauchen des Kolbens in Eiswasser entgegenzuarbeiten, da die Reaktion sonst mit einer nicht mehr zu bändigenden Heftigkeit verlaufen könnte. Aus diesem Grunde ist es auch empfehlenswert, die Verarbeitung größerer Mengen in mehreren Portionen vorzunehmen. Nach beendeter Einwirkung läßt man noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, saugt dann das ausgeschiedene Gemenge von *o, o'*-Dinitrotolan und Kochsalz ab und zieht es mit Wasser aus. Das rohe *o, o'*-Dinitrotolan wird aus Eisessig umkrystallisiert. Die Ausbeuten betragen in den günstigsten Fällen 36–39 % der Theorie, bezogen auf umkrystallisiertes Präparat. Der oben angegebene bedeutende Überschuß an Natrium hat sich für die Ausbeute günstig erwiesen, denn diese ging bei Anwendung der theoretisch nötigen Menge nicht unwesentlich zurück.

¹⁾ Bei der Beschreibung des *o*-Nitrobenzalchlorids (B. 40, 4939 [1907]) habe ich leider unterlassen, darauf hinzuweisen, daß diese Substanz — wenn auch nicht in analysenreinem Zustand — bereits von Reißert durch Einwirkung von Chlor auf *o*-Nitrobenzal-dimercurioxyd erhalten worden war (B. 40, 4224 [1907]). Dies Versehen ist z. T. darauf zurückzuführen, daß ich meine Arbeit schon geraume Zeit vor dem Erscheinen von Reißerts Publikation abgeschlossen hatte (vergl. Ch. Z. 1907, 330). Meinen früheren Angaben über die Verbindung möchte ich hier noch hinzufügen, daß man sie leicht durch Ausfrierenlassen einer konzentrierten, alkoholischen Lösung krystallisiert erhalten kann. Impft man mit den so gewonnenen, fast farblosen Krystallen, die bei 27–27.5° schmelzen, flüssiges, destilliertes Produkt, so erfolgt hier ebenfalls Krystallisation. Bei Zimmertemperatur wachsen langsam in der Flüssigkeit mächtige prismatische Klötze heran. Kliegl.

In dem dunkelbraunen, alkoholischen Filtrat, das harzige, zum größten Teil alkalilösliche Substanzen enthält, konnten nur ganz unbedeutende Mengen *o*-Nitrobenzal-diäthylacetal nachgewiesen werden. Ersetzt man aber bei der Reaktion den Äthylalkohol durch Holzgeist — die Einwirkung erfolgt in diesem Falle erst beim Erwärmen —, so erhält man mehr Acetal (5.9 g aus 20,6 g *o*-Nitrobenzalchlorid), dagegen tritt die Bildung von *o,o'*-Dinitrotolan fast vollständig zurück. Über den gleichen Unterschied in der Wirkungsweise von methyl- und äthylalkoholischem Kali gegenüber *o*-Nitrobenzylchlorid berichten Thiele und Dimroth¹⁾: Methylalkohol begünstigt die Ätherbildung, Äthylalkohol die Entstehung von *o,o'*-Dinitrostilben.

Von den üblichen organischen Lösungsmitteln nehmen in der Siedehitze Eisessig und aromatische Kohlenwasserstoffe das *o,o'*-Dinitrotolan am reichlichsten auf. Aus diesen Lösungen scheidet es sich beim Erkalten in gelben, bei 189—189.5° schmelzenden Nadeln ab. In Alkohol oder Ligroin ist die Substanz auch in der Wärme sehr schwer löslich.

0.1208 g Sbst.: 0.2774 g CO₂, 0.0328 g H₂O. — 0.1206 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 733 mm). — 0.3042 g Sbst. brachten in 18.2 g Naphthalin eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.427° hervor.

C₁₄H₈O₄N₂. Ber. C 62.67, H 3.01, N 10.45.

Gef. » 62.63, » 3.04, » 10.44.

Mol.-Gew. Ber. 268. Gef. 270.

o,o'-Dinitro-tolan aus *trans-o,o'*-Dinitro-stilben.

o,o'-Dinitro-stilbendichlorid. In eine Suspension von 5 g fein gepulvertem *trans-o,o'*-Dinitrostilben in 50 g Chloroform wurde bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. Nach ein- bis zweitägigem Stehen war alles Stilbenderivat in Lösung gegangen. Die eventuell von einigen Flocken abfiltrierte Lösung wurde mit Bisulfit und Soda gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende braune Rückstand war durch Verreiben mit wenig Äther leicht krystallinisch zu erhalten. Ausbeute 2.8—3.2 g.

Zur Reinigung lösten wir die mit Äther gewaschene und dadurch ziemlich farblos gewordene Substanz abermals in Chloroform und schieden sie daraus durch Ligroin in Form eines feinkrystallinischen Pulvers wieder ab. Beim langsamen Verdunsten von Chloroformlösungen dagegen erhält man dicke, prismatische Krystalle. In aromatischen Kohlenwasserstoffen löst sich der Körper ziemlich leicht, mäßig in Alkohol, sehr wenig in Ligroin und Äther. Der Schmelzpunkt liegt bei 152—152.5°.

0.1517 g Sbst.: 0.2745 g CO₂, 0.0432 g H₂O. — 0.1476 g Sbst.: 11.0 ccm N (21°, 730 mm). — 0.1746 g Sbst.: 0.1485 g AgCl.

C₁₄H₁₀O₄N₂Cl₂. Ber. C 49.27, H 2.96, N 8.23, Cl 20.79.

Gef. » 49.35, » 3.19, » 8.31, » 21.03.

¹⁾ A. 305, 103 [1899].

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus *o,o'*-Dinitro-stilbendichlorid. 3 g fein gepulvertes *o,o'*-Dinitrostilbendichlorid wurden mit einer Lösung von 1 g Natrium in 50 ccm Alkohol 15 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten saugten wir das ausgeschiedene Gemenge von organischer Substanz und Kochsalz ab und zogen letzteres mit Wasser aus. Der wassrunlösliche Rückstand (2 g) krystallisierte aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmp 189°. Eine Mischprobe mit der aus *o*-Nitrobenzalchlorid erhaltenen Substanz ergab keine Depression des Schmelzpunktes.

o,o'-Diamido-tolan.

21.4 g fein gepulvertes *o,o'*-Dinitrotolan, in 100 ccm alkoholischer Salzsäure suspendiert, werden mit einer Lösung von 120 g Zinnchlorür in 100 ccm alkoholischer Salzsäure vereinigt; dies Gemenge läßt man bei Zimmertemperatur unter öfterem Umschütteln 24 Stunden lang stehen. Der einige Zeit nach dem Ansetzen des Versuches eintretenden Erwärmung ist durch Kühlung mit kaltem Wasser entgegenzuwirken. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz des Reduktionsproduktes wird über Asbest abgesaugt und in heißem Wasser gelöst, wobei meist etwas unverändertes Ausgangsmaterial zurückbleibt. Die Base wird aus dieser Lösung durch Übersättigen mit Natronlauge ausgefällt und zur Abtrennung eingeschlossener Zinnsäure aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 70—75 % der Theorie.

Die so erhaltene Substanz ist noch mit einer gelben, die charakteristische blaue Fluorescenz der Krystalle verdeckenden Verunreinigung behaftet, deren Entfernung durch weiteres Umkrystallisieren auch bei Zusatz von Tierkohle nicht gelingen will. Leichter dagegen lassen sich die Salze oder die Pikrinsäure-Verbindung reinigen. Zur Darstellung dieser löst man die Base in der entsprechenden Menge heißer, mindestens 5-prozentiger alkoholischer Pikrinsäure auf. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich lange, schwefelgelbe, filzige Nadeln ab, die bei Bedarf nochmals aus Alkohol umkrystallisiert werden können.

0.1533 g Sbst.: 0.3078 g CO₂, 0.0476 g H₂O.

C₁₄H₁₂N₂ + C₆H₃O₇N₃. Ber. C 54.90, H 3.46.

Gef. » 54.76, » 3.47.

Bei der Zerlegung dieses Pikrates mit Ammoniak erhält man ein Präparat, das aus Benzol oder Alkohol in farblosen, blau fluoreszierenden, länglichen Blättern krystallisiert, die bei 154° schmelzen. Sie lösen sich in Aceton und Chloroform schon in der Kälte leicht, in Äther reichlich, in Ligroin dagegen sehr spärlich.

0.1371 g Sbst.: 0.4060 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.2450 g Sbst.: 29.9 ccm N (18°, 711 mm).

C₁₄H₁₂N₂. Ber. C 80.73, H 5.81, N 13.46.

Gef. » 80.76, » 5.64, » 13.39.

Zur Gewinnung des salzsauren Salzes lösten wir 1 g Base in 10 ccm 5-prozentiger Salzsäure und 10 ccm Wasser, kochten mit Tierkohle auf und setzten nach dem Filtrieren 10 ccm konzentrierte Salzsäure (spez. Gewicht 1.19) hinzu. Als bald schied sich das Chlorhydrat in farblosen, würfelförmigen Krystallen ab.

0.1156 g über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknete Sbst.: 16.43 ccm $\frac{1}{20}$ -n. KOH, entsprechend 0.0300 g HCl (Indicator: Phenolphthalein).

$C_{14}H_{12}N_2 + 2 HCl$. Ber. HCl 25.91. Gef. HCl 25.95.

Wie das Chlorhydrat, so ist auch das Sulfat durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

α -(*o*-Amido-phenyl)-indol.

o,o'-Diamidotolan wurde in konzentrierte Schwefelsäure (6 ccm auf je 1 g Sbst.) eingetragen und damit eine halbe Stunde lang in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Aus der mit Eiswasser verdünnten Lösung fiel das Indolderivat auf Zusatz von Ammoniak aus. Wir stellten uns zunächst durch Erwärmen des so gewonnenen Produktes mit der äquimolekularen Menge Pikrinsäure und wenig Alkohol das Pikrat her, das für die Analyse nochmals aus Eisessig umgelöst wurde. Es krystallisiert daraus in braunroten, kleinen Spießen, die unscharf bei ca. 187° schmelzen.

0.1299 g Sbst.: 0.2622 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.1444 g Sbst.: 20.6 ccm N (19°, 720 mm).

$C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 54.90, H 3.46, N 16.02.

Gef. » 55.05, » 3.58, » 15.80.

Dasselbe Pikrat entsteht durch Umlagerung der Pikrinsäure-Verbindung des *o,o'*-Diamidotolans. Diese schmilzt, im Schmelzpunktapparat rasch erhitzt, bei ca. 143° zu einer roten Flüssigkeit zusammen, erstarrt aber meist gleich wieder krystallinisch, um sich dann gegen 180° herum abermals zu verflüssigen. Bei langsamem Anheizen wird bei 140—143° nur eine Farbvertiefung der Substanz ohne Schmelzen wahrgenommen. Um den Nachweis zu führen, daß in diesem roten Umwandlungsprodukt das Pikrat des α -(*o*-Amidophenyl)-indols vorliegt, erwärmten wir *o,o'*-Diamidotolan-pikrat (Portionen von 0.2—0.5 g) in Reagensgläsern durch vorsichtiges Eintauchen in ein auf 143—145° geheiztes Paraffinbad, bis eben Verflüssigung eintrat. Die roten, alsbald krystallinisch erstarrenden Schmelzen ergaben beim Umlösen aus Eisessig die oben beschriebenen braunroten Krystalle. Die aus den beiden Pikraten verschiedener Herkunft durch Erwärmen mit Ammoniak freigmachten Basen erwiesen sich bei der Mischprobe als identisch.

α -(*o*-Amidophenyl)-indol krystallisiert aus Alkohol in stark lichtbrechenden, prismatischen Stäbchen, die bei 154° schmelzen¹⁾. Von den anderen üblichen Lösungsmitteln könnte zum Umkrystallisieren noch Benzol in Betracht kommen. Von Äther wird die Substanz mäßig, von Ligroin sehr wenig aufgenommen, während Aceton, Eisessig, Chloroform sie auch in der Kälte leicht lösen.

0.1696 g Sbst.: 0.5014 g CO₂, 0.0881 g H₂O. — 0.2051 g Sbst.: 24.6 ccm N (18°, 725.5 mm).

$C_{14}H_{12}N_2$. Ber. C 80.73, H 5.81, N 13.46.

Gef. » 80.63, » 5.81, » 13.43.

¹⁾ Die Verschiedenheit der Substanz von *o,o'*-Diamidotolan ist, abgesehen von allem andern, auch durch mehrmals wiederholte Mischproben dargetan worden.

o,o'-Dinitro-benzil (»Iso-dinitrobenzil«).

Darstellung aus *o,o'*-Dinitro-tolan. Man löst 5 g *o,o'*-Dinitro-tolan in 100 ccm siedendem Eisessig und läßt dazu langsam eine Auflösung von 15 g Chromsäureanhydrid in 6 ccm Wasser und 25 ccm Eisessig fließen. Nach zweistündigem Kochen werden etwa 60 ccm Flüssigkeit abdestilliert. Beim Erkalten scheiden sich 3.6–3.7 g *o,o'*-Dinitrobenzil ab. Für die Analyse krystallisierten wir die Substanz aus Toluol um und erhielten sie dabei in Form gelber, gedrungener Prismen, die bei 206° schmolzen.

0.2297 g Sbst.: 0.4740 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.2083 g Sbst.: 18.2 ccm N (23°, 706.5 mm).

C₁₄H₈O₆N₂. Ber. C 55.98, H 2.69, N 9.34.

Gef. » 56.28, » 2.64, » 9.37.

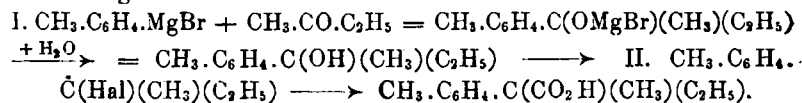
Darstellung aus Desoxybenzoin. 24 g Desoxybenzoin wurden entsprechend Golubeffs Angaben in die fünffache Menge stark gekühlter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52) eingetragen; das durch Wasser ausgefällte Nitrierungsprodukt nahmen wir in Chloroform auf und oxydierten, ohne eine Trennung der bei der Nitrierung entstandenen Isomeren vorzunehmen, den Rückstand der Chloroformlösung, indem wir ihn mit 200 ccm Eisessig und 60 g Chromsäureanhydrid drei Stunden lang kochten. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches krystallisierten 3.3–3.9 g *o,o'*-Dinitrobenzil aus.

164. H. Rupe und J. Bürgin: Über Curcuma-Öl. IV. Synthese der *p*-Tolyl-methyl-äthyl-essigsäure.

(Eingegangen am 21. April 1911.)

Unlängst haben Rupe und Steinbach¹⁾ die Synthese der *γ-p*-Tolyl-*γ*-methyl-*n*-buttersäure beschrieben; es ist dies eine der Säuren, welche für die mutmaßliche Konstitution der Curcuma-säure in Betracht kommen²⁾. Das synthetische Produkt war der Säure aus dem Curcumaöl in vielem recht ähnlich, mußte aber doch als von dieser verschieden erkannt werden.

Die zweite Synthese, die wir unternahmen, war die der *p*-Tolyl-methyl-äthyl-essigsäure: CH₃.C₆H₄.C(CH₃)(C₂H₅).CO₂H. Wir versuchten zunächst die Darstellung dieses Körpers nach folgender Methode, ausgehend vom *p*-Brom-toluol oder seiner Magnesiumverbindung:



¹⁾ Rupe und Steinbach, B. 44, 584 [1911].

²⁾ Rupe und Steinbach, B. 43, 3465 [1910].