

Isomeres Dinitrothiophen,

welches bei 75--76° schmilzt, im Gegensatz zum andern in Nadeln krystallisirt und mit Wasserdämpfen etwas leichter flüchtig ist.

Seine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	16.09	16.09 pCt.

Wir hoffen, nun auch bald über Amidoderivate des Thiophens berichten zu können.

Zürich, November 1884.

568. Traugott Sandmeyer: Ueber die Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor, Brom und Cyan in den aromatischen Substanzen.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. November.)

Ersetzung der Amidgruppe durch Chlor.

In Fortsetzung der Untersuchung über die katalytische Wirkung von Kupferchlorür auf Diazverbindungen (diese Berichte XVII Heft 12, S. 1633¹⁾) war ich zuerst bestrebt, die schon erwähnte Doppelverbindung von Kupferchlorür mit Diazobenzolchlorid zum Zwecke der Analyse rein darzustellen. Leider war mir dies unmöglich, denn trotzdem ich mit sehr verdünnten und abgekühlten Lösungen arbeitete, ging jener gelbe Niederschlag, kaum gebildet, unter Stickstoffentwicklung in Zersetzung über, wobei er sich braun färbte und durch ausgeschiedenes Chlorbenzol schmierig wurde. Mit Alkohol gewaschen, liess derselbe reines Kupferchlorür auf dem Filter zurück. So blieb mir, indem ich auf die experimentelle Begründung der aufgestellten Formeln Verzicht leisten musste, nur noch übrig, Repräsentanten anderer Körperklassen auf ihr Verhalten jener Reaktion gegenüber zu prüfen. Folgendes sind die bezüglichen Versuche und Resultate.

Umwandlung von Metanitrilanilin in Metachlornitrobenzol.

4 g Metanitrilanilin, 7 g concentrirte Salzsäure (spec. Gew. 1.17), 100 g Wasser und 20 g einer 10procentigen Kupferchlorürlösung wur-

¹⁾ Ich beschrieb damals die Umwandlung von Anilin in Chlorbenzol und von Metamidobenzoësäure in Chlorbenzoësäure.

den in einem Kölbchen mit Rückflussrohr fast zum Sieden erhitzt und unter starkem Schütteln eine Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in 20 g Wasser aus einem Scheidetrichter tropfenweise zugesetzt. Jeder Tropfen verursachte beim Zusammentreffen mit obiger Mischung eine lebhaftere Stickstoffentwicklung und zugleich schied sich ein schweres, braunes Oel ab, das beim Erkalten am Boden des Kölbchens sich ansammelte und durch Abkühlen mittelst Eis zum Erstarren gebracht wurde. Nach dem Abpressen und Trocknen erhielt ich 4 g Metanitrochlorbenzol, das nach einmaliger Destillation ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 45° gab.

Umwandlung des Paratoluidins in Parachlortoluol.

10.7 g Paratoluidin, 20.6 g concentrirte Salzsäure, 120 g Wasser, 50 g Kupferchlorürlösung wurden mit 7 g Natriumnitrit in 30 g Wasser in gleicher Weise versetzt und mit Wasserdampf destillirt; das Destillat zur Entfernung von gebildetem Kresol mit Natronlauge gewaschen, abgehoben, getrocknet und fraktionirt, wodurch ich 8 g zwischen 156 bis 157° (uncorrigirt) siedendes Parachlortoluol erhielt.

Erwähnenswerth ist hier, dass beim Zusammengiessen einer gesättigten Lösung von salzsaurem Anilin, Nitranilin, besonders aber von salzsaurem Paratoluidin mit Kupferchlorürlösung prachtvoll krytallisirende Doppelsalze ausfallen, die sich aber beim Erwärmen wieder lösen.

Orthochlortoluol aus Orthotoluidin.

Orthotoluidin der gleichen Behandlung unterworfen, ergab, obgleich der Versuch mehrere Mal mit verschiedenen Mischungsverhältnissen angestellt wurde, eine geringe Ausbeute. Beim Destilliren gingen zwar beträchtliche Mengen eines Oeles über, das aber zum grösseren Theil in Natronlauge löslich, also mit Orthokresol gemischt war. Aus 21.5 g Orthotoluidin erhielt ich blos 8 g zwischen 153 bis 154° (uncorrigirt) siedendes Orthochlortoluol. Die gleiche Beobachtung machte ich auch beim Orthoamidophenol, so dass es fast den Anschein hat, als ob die Orthoverbindungen diesen Austausch weniger leicht eingehen als diejenigen der Meta- und Parareihe, doch müssen noch weitere Belege hierfür gesammelt werden.

Orthoamidophenol.

7 g salzsaures Orthoamidophenol, 6 g concentrirte Salzsäure, 100 g Wasser, 30 g Kupferchlorürlösung mit 3.5 g Natriumnitrit in 30 g Wasser, wie schon beschrieben, zusammengebracht und destillirt, er-

gaben nach dem Waschen mit Wasser 2 g reines, zwischen 170—171° (uncorrigirt) siedendes Orthochlorphenol.

Umwandelung der Diamine in Dichlorbenzole.

I. Paraphenylendiamin.

Von Interesse war es, im Weiteren Diamine auf ihr Verhalten gegenüber dieser Reaktion zu prüfen, wozu ich erstens salzsaures Paraphenylendiamin wählte. 1.8 g dieser Substanz, 2 g concentrirte Salzsäure, 20 g Wasser und 5 g Kupferchlorürlösung wurden mit 1.4 g Natriumnitrit in 8 g Wasser in bekannter Weise gemischt. Kaum waren die ersten Tropfen dieser Lösung zugesetzt, als sich schon die Kühlröhre im Innern mit langen, weissen Nadeln von Paradichlorbenzol bekleidete, von welchem ich dann auch 0.9 g vom Schmelzpunkt 55° erhielt. Interessant ist, dass beide Amidogruppen gleichzeitig durch Chlor ersetzt werden, während es doch nur schwierig gelingt, dieselben gleichzeitig zu diazotiren.

II. Metaphenylendiamin.

Noch auffallender war es aber, dass auch Metaphenylendiamin, das sich doch gar nicht normal diazotiren lässt, sondern mit salpetriger Säure sofort in Triamidoazobenzol übergeht, durch Diazotirung bei Siedehitze und bei Gegenwart von Kupferchlorür in Metadichlorbenzol übergeführt wurde. 8 g Metaphenylendiamin lieferten allerdings nur 2 g reines Metadichlorbenzol vom Siedepunkt 168° (uncorr.).

Ersetzung der Amidogruppe durch Brom.

Dass sich auf analoge Weise statt Chlor auch Brom an Stelle von Amid in den Benzolkern einführen lässt, war vorauszusehen, nur musste ich die Anwendung von Bromwasserstoffsäure ihrer Kostbarkeit wegen zu vermeiden suchen, was mir auch durch Zusatz von Bromkalium gelang.

Umwandelung von Anilin in Brombenzol.

12.5 g krystallisirter Kupfervitriol ($\frac{1}{2}$ Molekül in Decigrammen), 36 g Bromkalium (3 Moleküle), 80 g Wasser, 11 g Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1.8 (1 Molekül) und 20 g Kupferspähne wurden in einem Kõlbehen mit Steigrohr bis annähernd zur Entfärbung gekocht, hierauf setzte ich 9.3 g Anilin (1 Molekül) hinzu, erhitzte wieder bis fast zum Kochen und liess aus einem Scheidetrichter unter heftigem Schütteln eine Lösung von 7 g Natriumnitrit (1 Molekül) in 40 g Wasser tropfenweise in das mit Rückflusskühler versehene Kõlbehen einfließen. Nachher wurde destillirt, das Produkt mit Natronlauge

und Wasser gewaschen, mit Aether extrahirt, getrocknet und fraktionirt und eine Ausbeute von 9 g zwischen 150—152^o (uncorrigirt) siedendem Brombenzol erzielt. Weitere Versuche in dieser Richtung habe ich vorläufig nicht angestellt.

Ersetzung der Amidgruppe durch Cyan.

Von bedeutend grösserer Wichtigkeit als die vorhergehenden Versuche musste die Möglichkeit einer Substitution der Diazogruppe durch Cyan erscheinen, was man bei der Aehnlichkeit desselben mit den Halogenen annehmen konnte.

25 g krystallisirter Kupfervitriol wurden in 150 g Wasser durch Erwärmen gelöst und der heissen Lösung 28 g 96 procentiges Cyankalium zugesetzt. Der anfänglich unter Cyangasentwicklung entstandene Niederschlag löste sich bald wieder auf, worauf ich zu der, in einem Kolben mit Rückflusskühler und Scheidetrichter befindlichen und auf ca. 90^o erhitzten Lösung unter tüchtigem Schütteln eine Diazobenzolchloridlösung langsam einfliessen liess. Diese letztere wurde bereitet durch Mischen von 7 g Natriumnitrit, gelöst in 20 g Wasser, mit der Lösung von 9.3 g Anilin in 80 g Wasser und 20.6 g Salzsäure (spec. Gewicht 1.17). Alsdann wurde das ganze Gemisch der Destillation unterworfen, das übergehende Oel mit Aether extrahirt, mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure gewaschen und fraktionirt, wodurch ich 6.5 g constant bei 184^o (uncorr.) siedendes Benzonitril erhielt, gleich 63 pCt. der Theorie. Käufliches, reines Benzonitril im gleichen Fraktionirkölbchen destillirt, zeigte ebenfalls den Siedepunkt von 184^o. Einige Tropfen des erhaltenen Produktes wurden durch alkoholisches Kali verseift, die mit Salzsäure abgeschiedene Benzoësäure sublimirt und deren Schmelzpunkt gleich 120^o gefunden.

Der Vorzug dieser neuen Synthese von Nitrilen vor den bis jetzt bekannten besteht, ausser ihrer ungemeynen Einfachheit, in der niederen Temperatur, die sie erfordert, welche erlaubt, auch substituirte Amide anzuwenden. So bin ich eben beschäftigt, die noch unbekanntesten ersten Nitrile der Phtalsäuren, die Cyanbenzoësäuren, aus den drei Amidobenzoësäuren darzustellen. Ausserdem will ich noch die Einführung von Fluor, Sulfo- und Ferrocyan u. s. w. versuchen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, 10. November 1884.