

Bedingungen, wie die früher erwähnten Säuren behandelt, ergab sie einen farblosen, zähen Kohlenwasserstoff, welcher in der Kälte fast ganz hart wurde. Er siedete grösstentheils über dem Quecksilber-siedepunkt und ergab bei der Analyse die Zahlen der Terpene:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{16}$
C	88.23	88.23 pCt.
H	11.43	11.77

442. S. Haller: Zur Einwirkung des Alkohols auf Diazosalze.

(Eingegangen am 13. August.)

Man nimmt allgemein an, dass beim Kochen eines Diazosalzes mit Alkohol die austretende Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, Andererseits ist es indessen auch bekannt, dass diese Reaktionen oft, auch bei Anwendung der festen Diazoverbindung, sehr unglatt verlaufen, ohne dass man in vielen Fällen die entstandenen Verbindungen genauer kennt. Einen derartigen Vorgang hatte ich zu beobachten Gelegenheit, als ich den dem krystallisirten Cumidin zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff durch die Diazoverbindung hindurch darzustellen beabsichtigte. Zu dem Zwecke hatte ich schwefelsaures Diazocumol, $C_6H_2(CH_3)_3N \equiv N \cdot SO_4H$, in der Weise dargestellt, dass ich in Cumidinsulfat, das mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt war, so lange salpetrige Säure einleitete, bis Lösung eingetreten war, diese mit Alkohol versetzte und mit absolutem Aether ausfällte. Das mit Aether ausgewaschene Diazocumolsulfat, welches beim Erwärmen und durch Schlag unter Feuererscheinung schwach verpuffende weisse Nadelchen bildete, wurde unter dem Druck einer 200 mm hohen Quecksilbersäule mit fast absolutem (99procentigem) Alkohol längere Zeit gekocht und dieser darauf abdestillirt. Bei der Rectification des hierbei zurückbleibenden Oels fielen der für den Kohlenwasserstoff beträchtlich zu hohe Siedepunkt, sowie der eigenartige Geruch der Substanz auf. Nachdem das Oel mit Alkali, welches nur wenig Cumenol aufnahm, geschüttelt worden war, und weder mehr an Alkali noch an Säure etwas abgab, wurde es mit Stangenkali entwässert und ging dann bei $211-215^0$ über. Die Analyse wurde mit der bei $212-213^0$ (uncorr.) übergehenden Hauptfraktion ausgeführt und ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot OC_2H_5$
C	80.73	80.49 pCt.
H	9.81	9.76 »

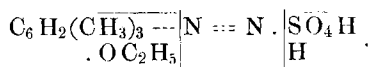
Die Verbindung besitzt daher die Zusammensetzung des Cumenyläthyläthers. Dass in der That diese Verbindung vorlag, wurde sowohl durch die Zerlegung wie durch die Synthese bewiesen. Die Spaltung wurde mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.7 bei 160° ausgeführt und ergab Jodäthyl und Cumenol, welche beide in Substanz dargestellt und mit Leichtigkeit an zahlreichen Eigenschaften identificirt wurden. Andererseits wurde zum Vergleich, durch Kochen von in Alkali gelöstem Cumenol mit Jodäthyl am Rückflusskühler, Cumenyläthyläther dargestellt, der sich in seinen Eigenschaften mit der aus Diazocumol erhaltenen Verbindung als identisch erwies. Bei der Analyse ergab er:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot OC_2H_5$
C	80.48	80.49 pCt.
H	9.92	9.76 »

In dem obigen Versuch der Zerlegung der Diazoverbindung wurde anscheinend kein oder sehr wenig Kohlenwasserstoff erhalten. Kleine Mengen des letzteren hatten sich indessen gebildet, da der Geruch nach Aldehyd wahrgenommen wurde. Die Ausbeute an Cumenyläthyläther liess zu wünschen übrig.

Dass die Bildung des Cumenyläthyläthers aus Diazocumolsulfat nicht daher rührt, dass der eine Spur Wasser enthaltende Alkohol aus der Diazoverbindung Cumenol erzeugt, welches mit der gleichzeitig abgespaltenen Schwefelsäure bei Gegenwart des Alkohols sich ätherificirt, ergab sich aus einem direkten Gegenversuch, bei dem Cumenol mit Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhitzt trotz vielständigen Kochens unverändert blieb.

Die Wirkung des Alkohols scheint vielmehr die zu sein, dass er unter geeigneten Bedingungen mit seinen Bestandtheilen OC_2H_5 und H eine Zerlegung des Diazosalzes in folgender einfacher Weise herbeiführt:



Ich habe festgestellt, dass die Diazoverbindungen auch anderer Basen als des Cumidins beim Behandeln ihrer Sulfate mit Alkohol in derselben Weise in die Aether ihrer Phenole übergehen. So ergab schwefelsaures Diazobenzol Phenetol. Aus schwefelsaurem β -Diazonaphtalin erhielt ich neben wenig Naphtalin hauptsächlich β -Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7 \cdot OC_2H_5$, der zu hübschen wasserklaren Krystallen erstarrte, welche bei 34° schmolzen, gegen 270° (uncorrigirt) destil-

lirten und durch Jodwasserstoffsäure bei 160° in β -Naphtol und Jodäthyl zerfielen. Bei der Analyse ergaben sie:

	Gefunden	Berechnet
C	83.27	83.73 pCt.
H	7.08	6.97 »

Der Schluss des Semesters zwingt mich, diese Versuche, die ich demnächst fortzusetzen gedenke, vorläufig zu unterbrechen.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

443. O. Fischer und C. Schmidt: Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen mit Aldehyden¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. August.)

I. Orthonitrobenzaldehyd und Dimethylanilin.

Ueber die aus diesen Körpern erhaltliche Triphenylmethanbase ist bereits von dem Einen von uns²⁾ eine kurze Mittheilung erschienen. Die Darstellung derselben ist eine einfache und glatte, wenn man in folgender Weise verfährt. 1 Theil Orthonitrobenzaldehyd, nach der Methode von Einhorn (diese Berichte XVII, 119) gewonnen, wird mit dem 3 — 4fachen Gewicht Dimethylanilin unter allmählichem Zusatz von 1 Theil Chlorzink auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse muss stets gut durch einander gerührt werden, und es ist Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht über 100° steigt. Bei höherer Temperatur verharzt die Schmelze, indem offenbar Oxydation durch die Nitrogruppe des Aldehyds eintritt.

Bei richtig geleiteter Operation erhält man eine halbfeste, braungelbe Schmelze, die man mit Wasser übergiesst und mit Wasserdampf durchkocht; es wird dadurch einerseits das überschüssige Dimethylanilin entfernt, andererseits das Chlorzink in Lösung gebracht. Wenn das Dimethylanilin abgetrieben ist, erhält man das Reaktionsprodukt als gelbes Pulver, von dem man die Chlorzinklösung mit Leichtigkeit abdekantiren kann. Zur weiteren Reinigung kocht man nun mit kleinen Mengen Alkohol aus, worin die Nitrobase sehr schwer löslich ist und

¹⁾ Vergl. auch Carl Schmidt: Ueber Condensationsprodukte aromatischer Basen. Inaug.-Dissert. München bei F. Straub.

²⁾ Diese Berichte XV, 682.