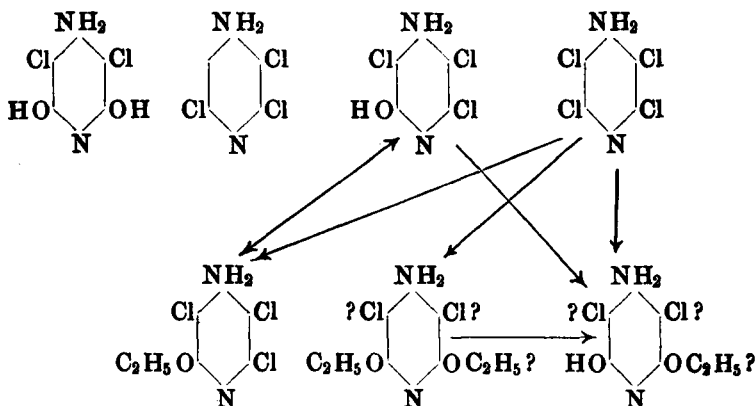


ähnlicher Beziehung wie Oxypyridin und Pyridon zu einander stehen. Mit diesem Vorbehalt geben wir eine Uebersicht über die beschriebenen Verbindungen und ihre durch Pfeile angedeuteten genetischen Beziehungen in der folgenden Zusammenstellung, worin nur die Stellungen der Chloratome und einer Aethoxylgruppe in den Aethern des Dichlordioxyamidopyridins ohne experimentelle Begründung sind:



571. Felix Ahrens: Beiträge zur Kenntniss des Octylbenzols.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. Octbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In No. 6 dieser Berichte S. 640 erschien eine Abhandlung über das Octylbenzol von E. A. von Schweinitz, welches derselbe, veranlasst durch seine Studien über Derivate des Thiophens zunächst für die Benzolreihe dargestellt hatte. Gleichzeitig mit dem Erscheinen dieser Arbeit hatte Herr Professor Poleck in der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur über das schon vor Jahresfrist von mir dargestellte Octylbenzol und

eine Anzahl Derivate desselben berichtet, deren Studium bereits abgeschlossen und zum Gegenstand meiner Inaugural-Dissertation gemacht worden war.¹⁾ Ich will hier gleich vorausschicken, dass die Resultate unserer Untersuchungen, soweit sie in ihrem Gegenstande zusammenfallen, übereinstimmen, auch habe ich der von E. A. von Schweinitz citirten Literatur über früher bekannte Derivate des Octylbenzols nichts hinzuzufügen.

Das Octylbenzol wurde von mir nach der Fittig'schen Reaction durch Wechselwirkung von normalem Octylchlorid, zu dessen Bereitung der aus dem ätherischen Oel der Früchte von *Heracleum spondylium* gewonnene Octylalkohol gedient hatte, und Brombenzol mit Natrium erhalten. Die Reaction vollzog sich rasch und glatt, ohne eine Verdünnung der Substanzen mit Aether nothwendig zu machen. Das Product der Reaction wurde mit Aether ausgezogen, der Aether im Wasserbade abdestillirt und das rückständige gelbe Liquidum destillirt. Das Thermometer stieg rasch auf 260° und blieb zwischen 260—264° constant, bis die Hauptmasse überdestillirt war. Das Destillat war farblos, besass einen sehr angenehmen, milden Geruch und einen aromatisch, süsslich brennenden Geschmack. Sein specifisches Gewicht war 0.852 bei 14°C., sein Siedepunkt 262—264° uncorr. Es erstarrt bei — 7°C. zu einer krystallinischen Masse. In Wasser unlöslich, mischt es sich mit Alkohol, Aether und Benzol.

1) 0.185 g Substanz gaben 0.600 g Kohlensäure und 0.202 g Wasser.

2) 0.194 g Substanz gaben 0.625 g Kohlensäure und 0.210 g Wasser.

In 100 Theilen daher:

	I.	II.	Ber. f. $C_8H_5C_8H_{17}$ ²⁾
C	88.43	87.85	88.42 pCt.
H	12.07	12.02	11.58 »

Erwähnenswerth dürfte noch sein, dass ich unter den Nebenproducten bei der Darstellung des Octylbenzols geringe Mengen Benzol, dagegen kein Diocyl beobachtete. Das Auftreten des ersteren dürfte von einem geringen Wassergehalt der in die Reaction eintretenden Substanzen und der daraus resultirenden Wasserstoffgas-Entwicklung abzuleiten sein.

Bei der Oxydation des Octylbenzols mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde Benzoësäure erhalten, doch wurde die Operation in unangenehmer Weise durch Stossen und Spritzen der Flüssigkeit erschwert. Es wurde daher Kaliumpermanganat in schwacher Lösung angewandt. Die Einwirkung begann schon bei gewöhnlicher Tem-

¹⁾ Inaugural-Dissertation. Breslau, August 1886.

²⁾ In der Abhandlung von v. Schweinitz ist die berechnete Zusammensetzung von Octylbenzol nicht richtig wiedergegeben.

peratur und wurde durch Erwärmen beschleunigt. Schliesslich wurde eine gelbliche, stark alkalische Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Einengen und Uebersättigen mit Salzsäure Kohlensäure entwickelte und Krystalle von Benzoëssäure abschied, deren Identität durch den Schmelzpunkt, 120°C. , und die Analyse festgestellt wurde.

In 2 Versuchen wurden gefunden:

	I.	II.	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$
C	68.18	68.57	68.85 pCt.
H	5.00	5.09	4.92 „

Das Octylbenzol giebt bei der Oxydation daher nur Kohlensäure, Benzoëssäure und Wasser.

Halogen-Derivate des Octylbenzols.

Zur Darstellung des Monochlorderivats wurde Octylbenzol bei Gegenwart einer kleinen Menge Jod und einem Ueberschuss von Octylbenzol mit Chlor behandelt und der Process durch Erwärmen beschleunigt. Das Reactionsproduct, welches durch Jod braun gefärbt war, wurde mit alkoholischer Kalilauge bis zur Farblosigkeit versetzt und dann in Wasser gegossen. Es schied sich ein Oel ab, welches nach seiner Entwässerung mit Chlorcalcium in seiner Hauptmasse zwischen $270\text{--}275$ überdestillirte.

Das Destillat war ein gelbliches, fast geruchloses, in Wasser unlösliches, dagegen in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel.

0.086 g lieferten 0.050 g Chlorsilber = 0.0123 g Chlor = 14.3 pCt. Chlor.

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{ClC}_8\text{H}_{17}$

Cl 15.76 pCt.

Es lag daher Monochloroctylbenzol vor. Der etwas niedriger gefundene Chlorgehalt erklärt sich aus einer geringen Verunreinigung mit Octylbenzol, was bei den nahe zusammen liegenden Siedepunkten nicht auffallen kann.

Das Monobromoctylbenzol wurde in analoger Weise dargestellt.

Zwischen $285\text{--}287$ ging ein gelbliches Oel über, welches durch eine Brombestimmung nach der Methode von Carius als Monobromoctylbenzol charakterisirt wurde. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie das Chlorderivat. Es erstarrt noch nicht bei -10° .

0.082 g Substanz lieferten 0.056 g Bromsilber = 0.0238 g Brom = 29.03 pCt. Brom.

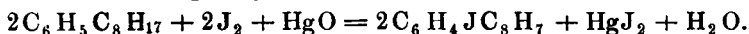
Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_4\text{BrC}_8\text{H}_{17}$

Br 29.67 pCt.

Auffallend ist es, dass der Siedepunkt des Bromderivats jenem des Chlorderivats so nahe liegt, während im Allgemeinen Bromderivate beträchtlich höher sieden. Es kann diese Erscheinung vielleicht darin ihren Grund haben, dass bei der ungleichen Energie der beiden

Halogene verschiedene Wasserstoffatome des Benzolkerns substituiert sind.

Das Monojodderivat des Octylbenzols unterscheidet sich von den analogen Jodderivaten dadurch, dass es ohne Zersetzung nicht destilliert werden kann. Es musste daher ein anderer als der gewohnte Weg zu seiner Darstellung eingeschlagen werden. Es wurde erhalten durch Einwirkung von Jod auf mit Ligroin (verdünntes Octylbenzol bei Gegenwart von Quecksilberoxyd, und zwar nach dem durch nachstehende Gleichung ausgedrückten Verhältnisse:



Das Octylbenzol wurde im geringen Ueberschuss zugesetzt. In der Kälte trat keine Reaction ein, wohl aber beim schwachen Erwärmen. Der Verlauf der Reaction konnte leicht an der fortschreitenden Bildung von Quecksilberjodid verfolgt werden. Als die ganze Menge Jod verbraucht war, zeigte das Reactionsproduct eine schöne, röthlich violette Farbe, welche natürlich nur von gelöstem Jod herrühren konnte. Es wurde nun mit Aether verdünnt, nach Trennung vom Quecksilberjodid mit alkoholischem Kali entfärbt, mit Wasser gewaschen und die ätherische Lösung durch einen Scheidetrichter getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, welches bei -4° erstarrte, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether löslich war.

0.073 g Substanzen lieferte 0.052 g Jodsilber = 38.49 pCt. Jod.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{JC}_8\text{H}_{17}$

J 40.10 pCt.

Diese Verbindung ist äusserst empfindlich gegen Licht und Wärme. Eine Minute der Einwirkung directen Lichts genügt, um eine Rothfärbung, also eine Zersetzung herbeizuführen. Die Einwirkung mässiger Wärme hat denselben Erfolg, beim Kochen zersetzt es sich völlig unter Entwicklung von Joddämpfen.

Nitroderivate des Octylbenzols.

Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Octylbenzol wurde die Beobachtung gemacht, dass bei möglichst grossen Berührungsflächen beider Substanzen sich an ihrer Grenze Krystalle ausscheiden.

Diese Beobachtung wurde in der Weise ausgenutzt, dass auf eine flach ausgebreitete Schicht rauchender Salpetersäure eine kleine Menge Octylbenzol gebracht und damit fortgefahren wurde, sobald die erste ziemlich heftige Einwirkung vorüber war. Es wurde allmählig soviel von dem Kohlenwasserstoff eingetragen, dass er in dünner Schicht die Salpetersäure bedeckte. Die bei gewöhnlicher Temperatur sich ausscheidenden Krystalle wurden von der Flüssigkeit durch Absaugen und durch Waschen mit Aether, in welchem sie unlöslich sind, von

dem überschüssigen Octylbenzol befreit. Die vereinigten Mutterlängen wurden dann erhitzt, wobei die Abscheidung eines festen Körpers beobachtet wurde, welcher bei längerem Erhitzen wieder verschwand. Es dauerte ziemlich lange Zeit, bis die Reaction beendet, das Octylbenzol gelöst und eine homogene, gelbrothe Flüssigkeit entstanden war. Diese wurde in Wasser gegossen, welches sich milchig trübte; es sammelte sich allmählich ein gelbes, schweres Oel auf dem Boden des Gefässes an, welches von der Flüssigkeit getrennt und mit heissem Wasser ausgewaschen wurde.

Die stark saure, wässrige Flüssigkeit wurde eingedampft und dadurch ein mit Krystallen durchsetzter Rückstand erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

Die weitere Untersuchung bewies, dass alle drei Nitroderivate entstanden waren.

m-Nitrooctylbenzol. Die bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Octylbenzol in der Kälte entstandenen Krystalle wurden in heissem Alkohol gelöst und durch Verdampfen der Lösung bei 25—30° in dünnen, äusserst leichten Nadeln erhalten, welche fast weiss, mit einem schwachen Stich ins Gelbe erschienen. Es gelang nicht immer, die Krystalle in der beschriebenen Form aus der alkoholischen Lösung zu erhalten. Später wurde die Beobachtung gemacht, dass diese Verbindung leicht und unzersetzt flüchtig ist, und so gelang es denn, durch Sublimation ausgezeichnet schöne Krystalle zu gewinnen.

Es wurden nachstehende analytische Daten erhalten:

- 1) 0.145 g Substanz gaben bei 765 mm B. und 8° C. 7 ccm Stickstoff.
- 2) 0.100 g Substanz gaben bei 765 mm B. und 5° C. 5 ccm Stickstoff.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.	Berechnet aus $C_8H_4 \begin{Bmatrix} NO_2 \\ C_8H_{17} \end{Bmatrix}$
N	5.86	6.15	5.95 pCt.

Um die Stellung der Nitrogruppe in dieser Verbindung aufzuklären, wurde sie mit einer Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Beim Erwärmen im Wasserbade stellte es sich heraus, dass diese Nitroverbindung mit Wasserdämpfen äusserst leicht flüchtig war. Es wurde daher in gut verschlossenen Gefässen bei 40—50° operirt, doch nimmt selbst bei kleinen Mengen die Oxydation mehrere Tage in Anspruch. Nach Entfärbung der Flüssigkeit wurde der Manganniederschlag abfiltrirt, das gelbe Filtrat eingedampft, mit Salzsäure übersättigt und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdampfen desselben blieben kleine Krystalle zurück, welche sich durch den Schmelzpunkt, 141°, und durch die Eigenschaft, in weissen Nadeln zu sublimiren, als Metanitrobenzoesäure charakterisirten.

Das Metanitrooctylbenzol bildet lange, äusserst leichte, biegsame Nadeln von schwachem, angenehmen Geruch, welche bei 123–124° schmelzen. Im offenen Glasrohr erhitzt, schmilzt es zunächst und sublimirt dann, es ist aber auch schon mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, leichter in Benzol.

Es entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Octylbenzol in der Kälte nur *m*-Mononitrooctylbenzol und auch dieses nur in geringer Menge.

o-Mononitrooctylbenzol. Das vorstehend beschriebene ölige Reactionsproduct wurde zunächst durch Waschen mit heissem Wasser von der Salpetersäure befreit, doch gelang dies nicht vollständig, da das Waschwasser beständig, wenn auch nur eine schwach saure Reaction behielt. Dies sprach sich auch in dem etwas höheren Gehalt an Stickstoff aus.

- 1) 0.288 g gaben bei 759 mm B. und 17° C. 16 ccm Stickstoff.
- 2) 0.134 g gaben bei 754 mm B. und 18° C. 7.5 ccm. Stickstoff.

	I.	II.	berechnet
N	6.43	6.40	5.95 pCt.

Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat wurden nur so geringe Mengen einer Säure gewonnen, dass auf ihre Reinigung verzichtet werden musste. Ihre leichtere Löslichkeit in Wasser liess auf die *o*-Nitrobenzoesäure schliessen, eine Annahme, welche später auf indirectem Wege ihre Bestätigung fand.

Das *o*-Mononitrooctylbenzol stellt ein dickes, gelbes, in der Wärme roth werdendes Oel dar, von eigenthümlich aromatischem Geruche; in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nimmt es die Consistenz eines dicken Balsams an, ohne jedoch zu erstarren. In der Wärme des Wasserbades wird es dünnflüssig. Es lässt sich nicht destilliren, schon bei 100° beginnt es sich zu zersetzen, es wird dunkel, fast schwarz und stösst einen gelben, erstickend riechenden Dampf aus. Das Thermometer steigt rasch auf 130°, wobei plötzlich die ganze Masse verkohlt.

Das *o*-Nitroproduct entsteht nur bei längerem Erhitzen, es ist das Hauptproduct der Nitrirung des Octylbenzols.

p-Mononitrooctylbenzol. Durch Eindampfen der von dem *o*-Nitroproduct abgegossenen, stark sauren Lösung wurden Krystalle erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Diese gelben Krystalle waren stickstoffhaltig und in Alkohol, Aether und Wasser löslich. Da nun fast alle Nitroverbindungen in Wasser unlöslich sind, so war es von vornherein unwahrscheinlich, dass hier die dritte isomere Nitroverbindung vorlag.

0.220 g gaben bei 757 mm B. und 11° C. 14 ccm Stickstoff. Diese entsprechen 7.54 pCt Stickstoff, berechnet 5.95 pCt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 224°.

Daraus ergab sich zunächst, dass dies in der That keine Mononitroverbindung des Octylbenzols war, ein Vergleich zeigte aber, dass der gefundene Stickstoffgehalt annähernd übereinstimmte mit jenem der Nitrobenzoëssäure, welche 8.38 pCt. Stickstoff im Molekül enthält. Nun schmilzt aber die *o*-Nitrobenzoëssäure bei 148° und die *p*-Nitrobenzoëssäure bei 238°, während die vorliegende Verbindung bei 224° schmolz. Es konnte also nur ein Gemenge isomerer Nitrobenzoëssäuren vorliegen, welches zum grössten Theil aus der Paraverbindung bestand. Unter solchen Umständen musste als Zwischenproduct *p*-Nitrooctylbenzol entstanden sein. Zu seiner Isolirung wurde nachstehendes Verfahren eingeschlagen.

Zunächst wurde die Nitrirung wieder in der Kälte eingeleitet, das zuerst entstandene *m*-Nitrooctylbenzol von den Flüssigkeiten getrennt und diese alsdann im Wasserbade erwärmt. Nach etwa zwölf Stunden schied sich eine feste Substanz am Boden des Kolbens aus. Sie wurde abfiltrirt und die Flüssigkeiten dann noch mehrere Tage in derselben Weise erwärmt und nach Beseitigung der sich successiv ausscheidenden Krystalle schliesslich bis zur völligen Auflösung des Octylbenzols erhitzt. Die ausgeschiedene Substanz wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kurzen, gelben Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt innerhalb weiter Grenzen schwankte. Es lag daher ein Gemenge mehrerer Körper vor, deren Trennung, wie vorläufige Versuche lehrten, durch eine vorsichtige Sublimation bewirkt werden konnte. Es sublimirten zunächst in gelinder Wärme die langen, charakteristischen Nadeln des *m*-Nitrooctylbenzols, und als diese aufhörten zu erscheinen und der Rückstand allmählich stärker erhitzt wurde, sublimirte er, ohne vorher zu schmelzen.

Auf diese Weise wurden kleine, gelbliche, glänzende Nadeln von schwachem, an Benzaldehyd erinnerndem Geruch erhalten, welche bei 204° schmolzen und schon vorher sich verflüchtigten. Sie waren in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

1) 0.190 g gaben bei 762 mm B. und 18° C. 10 ccm Stickstoff.

2) 0.140 g gaben bei 757 mm B. und 12° C. 7 ccm Stickstoff.

Daher in 100 Theilen:

	I.	II.	berechnet für $C_8H_4CgH_{17}$
N	6.08	5.90	5.95 pCt.

Es lag somit die dritte isomere Mononitroverbindung vor, welche sich schon durch ihren hohen Schmelzpunkt, 204° C., als Paraverbindung charakterisirte. Ihre Oxydation mit Kaliumpermanganat ging leicht und glatt von Statten. Es wurde eine Säure erhalten, welche den Schmelzpunkt 238° der Paranitrobenzoëssäure zeigte.

Die Ausbeute an *p*-Nitrooctylbenzol ist eine sehr geringe.

Aus den vorstehenden Resultaten ergibt sich, dass bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure in der Kälte nur *m*-Mononitrooctylbenzol, bei mässiger Wärme die *m*- und *p*-Verbindung entstehen, welche längere Zeit in erhöhter Temperatur der Salpetersäure ausgesetzt, in die entsprechenden Nitrobenzoesäuren übergehen; wohingegen das Hauptproduct der Reaction, das *o*-Nitrooctylbenzol, sich erst bei Anwendung höherer Temperatur bildet. Alle drei Isomere gehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in die correspondirenden Nitrobenzoesäuren über.

Dinitrooctylbenzol. Die Bildung einer Dinitroverbindung verdanke ich dem Zufalle. Die von einer Darstellung erhaltenen Krystalle des *m*-Nitrooctylbenzols hatte ich zum Abtropfen auf einem Trichter gesammelt und nach einiger Zeit mit Aether übergossen, um sie von dem noch anhaftenden Octylbenzol zu befreien. Fast unmittelbar darauf begann eine stürmische Entwicklung von Stickstofftetroxyd, welche durch die zwischen den Krystallen noch befindliche rauchende Salpetersäure veranlasst wurde. Als ich kurze Zeit darauf die Einwirkung bemerkte, übergoss ich, um die kostbare, mir in so geringer Menge zur Verfügung stehende Substanz zu retten, diese mit Wasser und unterbrach so die Reaction. Es war jedoch bereits eine Veränderung mit dem *m*-Nitrooctylbenzol eingetreten. Als ich nämlich die fragliche Substanz in kochendem Alkohol löste und diese Lösung nur um wenige Grade erkalten liess, fiel eine zusammenhängende, fest verflochtene, gelbe Krystallmasse aus, welche fast wie ein ausgebreiteter Filzhut aussah. In dem abgegossenen Alkohol konnten nur noch Spuren von *m*-Mononitrooctylbenzol aufgefunden werden.

- 1) 0.100 g gaben bei 765 mm B. und 15° C., 8.5 ccm Stickstoff
- 2) 0.142 g gaben bei 759 mm B. und 15° C., 12.0 ccm Stickstoff.

In 100 Theilen daher:

	1.	2.	Berechnet nach $C_8H_3 \begin{Bmatrix} (NO_2)_2 \\ C_8H_{17} \end{Bmatrix}$
N	9.99	9.89	9.96 pCt.

Der Versuch, die Krystalle zu sublimiren, verlief in der Art, dass ein Theil der Substanz unterhalb ihres Schmelzpunkts sublimirte, während der Rest unter Kohleabscheidung sich zersetzte. So wurden durchsichtige, glasglänzende Krystalle erhalten, welche bei 226° schmolzen. Sie waren in Aether und kochendem Alkohol löslich, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Da zwei Dinitroverbindungen sich von dem *m*-Nitrooctylbenzol nach der Theorie ableiten lassen, so oxydirte ich den geringen mir

noch zur Verfügung stehenden Rest mit Kaliumpermanganat. Es fand zwar eine Reduction des Kaliumpermanganats statt, doch verlief der Versuch resultatlos.

Reduction des *o*-Nitrooctylbenzols mit Chlorwasserstoffsäure und Zinn.

23 g *o*-Nitrooctylbenzol wurden mit rauchender Salzsäure übergossen und 35 g metallisches Zinn zugesetzt. Nachdem die Mischung längere Zeit sich selbst überlassen worden war, wurde die Reaction durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und so endlich eine rothbraune, birnätherartig riechende Flüssigkeit erhalten, wobei eine dicke, zähe Masse ungelöst blieb. Die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, wobei sich der letztere tief roth färbte und nach seinem Verdampfen in brauner Mutterlauge kleine Krystalle zurückliess, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren als weisse, seiden-glänzende Nadeln erhalten wurden, welche das in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Doppelsalz von Zinnchlorid und salzsaurem *o*-Amidooctylbenzol waren.

1) 0.500 g gaben 0.100 g SnO_2 , entsprechend 15.7 pCt Sn.

2) 0.450 g gaben 0.090 g SnO_2 , entsprechend 15.55 pCt.

$(\text{C}_8\text{H}_4\text{NH}_2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{HCl})_2\text{SnCl}_4$ enthält 15.88 pCt. Sn.

Der Rest der Krystalle, etwa 4 g, wurde in Wasser gelöst und nach Ausfällung des Zinns das Filtrat zum Theil mit Aether ausgeschüttelt, zum Theil auf dem Wasserbade langsam verdampft. Der ätherische Auszug hinterliess glänzende, weisse, kleine Blättchen von salzsaurem *o*-Amidooctylbenzol, die wässrige farblose Lösung dagegen einen rothen Rückstand, woraus hervorging, dass das Salz in der Wärme sich röthet.

Die Quantität des mir zur Verfügung stehenden Hydrochlorats war so gering, dass ich darauf verzichtete, die freie Base abzuscheiden, und mich mit dem Resultat begnügte, dass die allgemeine Methode, durch Reduction der Nitroverbindungen zu entsprechenden Amidoverbindungen zu gelangen, auch hier zum Ziele führt.

Breslau, Laboratorium des Prof. Poleck.