

## 193. H. Paucksch: Ueber Derivate der Amidoäthylbenzole.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXVI.]

(Eingegangen am 2. April.)

Die Amidoäthylbenzole sind nur wenig studirte Körper.

A. W. Hofmann<sup>1)</sup> hat die Paraverbindung erhalten durch Erhitzen des salzsauren Aethylanilins auf 300—330° im geschlossenen Rohr, bei welcher Temperatur eine Verschiebung der in der Seitenkette befindlichen Aethylgruppe in den Kern bewirkt wird.

Beilstein und Kuhlberg<sup>2)</sup> erhielten durch Nitriren des Aethylbenzols zwei Verbindungen, die sie durch fraktionirte Destillation von einander trennten. Dieselben erwiesen sich als Ortho- und Paranitroäthylbenzol und lieferten bei der Amidirung Ortho- und Paraamidoäthylbenzol.

G. Benz<sup>3)</sup> endlich gelangte durch eine Modifikation des A. W. Hofmann'schen Verfahrens zum Paraamidoäthylbenzol durch Erhitzen des Anilins mit Aethylalkohol unter Zusatz von wasserentziehenden Mitteln. Um grössere Mengen dieses Körpers darzustellen, eignet sich die von Beilstein und Kuhlberg angegebene Methode am besten. Ich habe mich derselben unter folgender Abänderung bedient.

Beilstein und Kuhlberg reduciren die durch fraktionirte Destillation getrennten Nitrokörper. Ich habe es vortheilhafter gefunden, das Gemenge beider Nitroprodukte direkt zu amidiren, das Basengemisch in die Acetverbindungen überzuführen und diese alsdann vermöge ihrer ungleichen Löslichkeit in Wasser zu trennen.

Während sich aus der concentrirten Lösung der Acetverbindungen zunächst die Paraverbindung in glänzenden Blättchen ausscheidet, verbleibt in der Mutterlauge die viel leichter lösliche Orthoverbindung, welche man durch weiteres Einmengen der Flüssigkeit erhält.

Die Trennung der beiden Körper auf diesem Wege ist fast quantitativ. Durch drei bis viermaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser werden sie vollständig rein erhalten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 527.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 156, 206.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 1646. — Hr. G. Benz theilt in einer Fussnote seiner Abhandlung (siehe diese Berichte XV, 1649) mit, dass »später Hr. Mainzer über Derivate und Reaktionsverhältnisse der relativ leicht zugänglichen Paraamidobase berichten wird«. Da nun seit jener Veröffentlichung ein Zeitraum von zwei Jahren verflossen ist, und Hr. Mainzer während dieser ganzen Zeit nichts von sich hat hören lassen, so stehe ich nicht an, der Gesellschaft meinerseits die von mir gemachten Beobachtungen über bezüglichen Körper vorzulegen.

Die Paraverbindung zeigt alsdann den von Beilstein und Kuhlberg angegebenen Schmelzpunkt von  $94^{\circ}$ , die Orthoverbindung, über deren Schmelzpunkt Beilstein und Kuhlberg keine Angaben gemacht haben, schmilzt constant bei einer Temperatur von  $110-112^{\circ}$ .

Die aus den Acetverbindungen abgeschiedenen Basen haben die von Beilstein und Kuhlberg angegebenen Siedetemperaturen, und zwar siedet das Paraamidoäthylbenzol bei  $213-214^{\circ}$ , das Orthoamidoäthylbenzol bei  $210-211^{\circ}$ .

Der Thioharnstoff des Para-, sowie derjenige des Orthoamidoäthylbenzols kann leicht mittelst der bekannten Reaktion durch 24stündiges Erhitzen gleicher Moleküle Base und Schwefelkohlenstoff unter Zusatz einer kleinen Menge Aetzkali dargestellt werden. Die Paraverbindung liefert nur Harnstoff, die Orthoverbindung als secundäres Produkt noch Senföl. Der Thioharnstoff, aus ersterer Base gewonnen, krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen, ist in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leicht löslich und wurde aus letzterem Lösungsmittel durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren in völlig reinem Zustande constant bei  $144-145^{\circ}$  schmelzend erhalten. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab die erwarteten Resultate:

	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2S$	Gefunden
C	71.83	71.84 pCt.
H	7.04	7.29 »

Der Thioharnstoff des Orthoamidoäthylbenzols scheidet sich beim Erkalten der heissgesättigten alkoholischen Lösung constant bei  $141-142^{\circ}$  schmelzend in blendend weissen Nadeln ab. Eine Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2S$	Gefunden
C	71.83	71.71 pCt.
H	7.04	7.35 »

Das bei der Harnstoffbildung secundär auftretende Senföl stellt, mit Wasserdämpfen gereinigt, eine farblose Flüssigkeit dar, die den charakteristischen Geruch der Senföle nur noch in geringem Grade besitzt. Leider liess sich das Oel nicht unzersetzt destilliren. Dasselbe färbt sich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff dunkelbraun.

Ich beabsichtige demnächst eine grössere Quantität dieses Körpers darzustellen, um die Eigenschaften desselben näher studiren zu können. Beiläufig sei noch bemerkt, dass das Senföl mit Anilin erhitzt einen Harnstoff liefert, der aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisiert und den Schmelzpunkt  $148^{\circ}$  zeigt.

Wegen Mangels an Material musste vorläufig von einer Analyse desselben Abstand genommen werden.

In der Erwartung einen mononitrierten Körper zu erhalten, wurde die Paraacetverbindung in bis auf  $-12^{\circ}$  abgekühlte Salpetersäure

(spec. Gew. 1.45) in kleinen Portionen eingetragen, das Reaktionsprodukt in Wasser von 0° gegossen und die sofort in gelben Flocken sich abscheidende Nitroverbindung nach vollständiger Befreiung von anhaftender Salpetersäure in siedendem Alkohol gelöst. Durch zwei bis dreimaliges Umkrystallisiren erhielt man daraus einen schwach gelb gefärbten, in kreuzförmig gelagerten Nadeln krystallisirenden Körper, der den constanten Schmelzpunkt von 180—182° zeigte.

Durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung wurde jedoch constatirt, dass hier nicht die gehoffte Verbindung, sondern ein Disubstitutionsprodukt von der Formel  $C_6H_2(C_2H_5)(NHC_2H_5O)(NO_2)(NO_2)$  vorlag.

	Ber. für $C_{10}H_{11}N_3O_5$	Gefunden
C	47.43	47.37 pCt.
H	4.34	4.89 »
N	16.60	17.00 »

Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Alkohol und Aether.

Mit concentrirter Salzsäure kurze Zeit erhitzt, scheidet sich sofort die freie Base ab, welche durch den Eintritt der beiden Nitrogruppen fast indifferent geworden, keine Salze mehr liefert. Dieselbe ist in Benzol und Chloroform leicht löslich, weniger in Aether und Alkohol. Aus letztem Lösungsmittel wird sie in auffallend schönen, dunkelorange gelben Prismen erhalten, die bei 134—135° schmelzen.

Eine Verbrennung der Base gab die erwarteten Resultate. Es wurden folgende Zahlen gefunden:

	Ber. für $C_8H_9N_3O_4$	Gefunden
C	45.49	45.71 pCt.
H	4.27	4.63 »

Reduktionsversuche, welche mit der Dinitroacetverbindung vorgenommen wurden und die Aufschluss über die Stellung der einen Nitrogruppe zur Amidogruppe hätten geben können, haben bisher nicht den gewünschten Erfolg gehabt, da der reducirte Körper weder als solcher, noch in Verbindung mit irgend einer Säure, ferner auch nicht in Form des Platinsalzes ein irgendwie für die Analyse geeignetes Präparat darstellte.

Mononitroprodukt. Ordnet man den Versuch in der Weise an, dass man rauchende Salpetersäure in eine stark abgekühlte Lösung der Acetverbindung in Eisessig langsam eintropfen lässt, so bildet sich eine Mononitroacetverbindung. Dieselbe wird aus der salpetersauren Lösung durch Eiswasser als ein citronengelber, zunächst ölförmiger, allmählich erstarrender Körper gefällt, löst sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol und Aether, schwieriger in Ligroin, und scheidet sich aus letzterem in prachtvollen, hellgelben, langen, seidenglänzenden Nadeln ab.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte diese Verbindung den Schmelzpunkt 45—47°.

Zur Entfernung des hartnäckig anhaftenden Lignoïns längere Zeit bei 100° schmelzend erhalten, gab die Verbindung folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3$		Gefunden
C	57.69	57.15 pCt.
H	5.77	5.96 »

Entgegengesetzt dem Verhalten der aus der Dinitroacetverbindung dargestellten Base zeigt das aus der Mononitroverbindung durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure erhaltene Produkt noch die ausgesprochene Neigung mit Säuren Salze zu bilden, die jedoch leicht schon durch Wasser wieder in Säure und die in gelbrothen, kleinen Krystallen sich abscheidende Base gespalten werden. Dieselbe ist in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol und Aether ungemein löslich, schwieriger in Lignoïn, aus dem sie sich am besten umkrystallisiren lässt. So gereinigt, stellt sie gelbrothe Prismen dar, die constant bei 45—47° schmelzen.

Die Analyse bestätigte sie als den erwarteten Körper von der Formel  $C_6H_3(C_2H_5)(NH_2)(NO_2)$ .

Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$		Gefunden
C	57.83	58.20 pCt.
H	6.02	6.45 »

Ueber weitere Derivate der Amidoäthylbenzole hoffe ich der Gesellschaft in nächster Zeit Mittheilung machen zu können.

#### 194. Hugo Schiff: Ueber ein Condensationsprodukt aus Salicylaldehyd.

(Eingegangen am 2. April.)

Ein solches Produkt ist von A. Bourquin mittelst Chlorzinks erhalten und in diesen Berichten XVII, 502 beschrieben worden. Seinen Eigenschaften und seiner Darstellung nach ist es ohne Zweifel identisch mit einer Verbindung, welche ich als Condensationsprodukt aus Salicylaldehyd, gelegentlich einer Abhandlung über Anhydride der Salicylsäure, beiläufig in den Annalen der Chemie (163, 223 vom Jahre 1872) beschrieben habe. Ich hatte diesem Produkte bereits damals die Formel  $C_{14}H_{10}O_3$  zugeschrieben, obwohl von den a. a. O. mitgetheilten Analysen nur eine dieser Formel entspricht, während bei anderen Analysen eine geringe Menge anhängender Phosphorsäure einen Theil des Kohlenstoffs nicht zur Verbrennung gelangen liess. Die Verbindung wurde zuerst neben Zuckerphosphorsäure bei Ein-