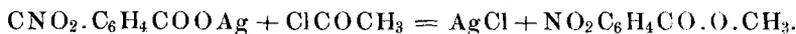


Dasselbe wurde in überschüssiges Acetylchlorür eingetragen, wobei sich die Masse stark erwärmte. Nachdem, wie Liebermann vorschreibt, weiter verfahren wurde, konnte jedoch kein anderer Körper als regenerirte Nitrobenzoësäure neben Essigsäure nachgewiesen werden. Es wurde desswegen bei einem neuen Versuch, nachdem alles Silbersalz sich umgesetzt hatte, absoluter Alkohol zur Reaktionsmasse hinzugefügt und trockenes Chlorwasserstoffgas behufs Veresterung der zu erwartenden Säure am Rückflusskühler zuletzt unter Erwärmen eingeleitet. Der nebenbei entstandene Essigester, sowie der Alkoholüberschuss wurden vorsichtig aus dem Wasserbade abdestillirt und dann durch Waschen mit kaltem Wasser ein fast farbloses Oel erhalten, welches der Nitrobenzoylessigester hätte sein sollen; da diese Substanz keine Färbung mit Eisenchlorid giebt, weder metallisches Natrium noch Natrium aus Natriumäthylat aufnimmt, dagegen beim Lösen in heissem Alkali und darauf folgendes Ansäuern glatt Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 147° liefert, so glauben wir behaupten zu dürfen, dass die in Frage stehende Substanz nichts anderes als Nitrobenzoësäureester war, hervorgegangen durch Spaltung des ursprünglich gebildeten, gemischten Anhydrids:



Ob diese Reaktion in der Metareihe, wie Liebermann annimmt, anders verläuft, zu untersuchen würde uns zu weit von unserem Arbeitsgebiete abführen.

599. H. Paucksch: Ueber Derivate der Amidäthylbenzole.

[Zweite Mittheilung.]

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

(Eingegangen am 25. November.)

Bevor ich im Anschluss an meine frühere Notiz¹⁾ einige weitere Abkömmlinge der Amidoäthylbenzole bespreche, sei es mir gestattet, vorerst die daselbst enthaltenen Angaben bezüglich der Reingewinnung genannter Basen zu vervollständigen.

In jener Mittheilung deutete ich kurz eine Trennungsmethode derselben an, welche auf der ungleichen Löslichkeit der Acetverbindungen in Wasser beruht.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 767.

Die zu diesem Ende nöthige Operation wird nun in der folgenden Weise ausgeführt.

Das Gemisch von Acetyl-Ortho- und Paraamidoäthylbenzol, welches am Vortheilhaftesten durch Erhitzen der Basen mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid erhalten wird, übergiesst man in einem geräumigen Kolben mit einer grossen Menge Wassers und leitet durch die Mischung einen Dampfstrom, bis die Flüssigkeit sich milchig zu trüben beginnt. Man unterbricht hierauf die Operation, lässt die noch ungelöste Acetverbindung am Boden des Kolbens sich ansammeln und giesst die darüber stehende Flüssigkeit, welche eine concentrirte Lösung der Acetverbindungen darstellt, ab. Es scheidet sich hieraus die Paraverbindung in kleinen glänzenden Blättchen ab, welche durch Lösen in Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser in vollkommener Reinheit erhalten wird. Die im Kolben zurückbleibende noch ungelöste Acetverbindung behandelt man nun von Neuem auf gleiche Weise so lange, bis alle Zersetzungsproducte, deren Bildung sich auch beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid nicht ganz vermeiden lässt, in Form einer schwarzbraunen Materie zurückgeblieben sind.

Aus der möglichst concentrirten Mutterlauge krystallisirt nach längerem Stehen Acetyl-Orthoamidoäthylbenzol in äusserst feinen, filzartigen Nadeln aus und kann durch zwei bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten werden.

Die Zerlegung der Acetylverbindungen geht mit kochender, rauchender Salzsäure mit grösster Leichtigkeit vor sich. Das salzsaure Salz der Parabase scheidet sich aus einer concentrirten mit Salzsäuregas gesättigten Lösung in grossen Tafeln ab, während das salzsaure Orthoamidoäthylbenzol in feinen, weissen Nadeln anschießt.

Mit Arsensäure resp. Quecksilberchlorid erhitzt, liefert die Parabase, wie bereits A. W. Hofmann constatirte, nicht die geringsten Spuren eines Farbstoffs, während das Orthoamidoäthylbenzol mit denselben Reagentien behandelt, eine schmutzig violette Färbung zeigt. Ein charakteristischer Unterschied beider Basen wurde noch in der Thatsache gefunden, dass die Paraverbindung zwischen -8° und -10° zu einer blättrigen Krystallmasse erstarrt, während das Orthoamidoäthylbenzol innerhalb derselben Temperaturgrade noch nicht fest wird. Der Schmelzpunkt der ersteren Verbindung liegt bei -5° .

Die Basen schliessen sich somit, abgesehen von ihrer chemischen Constitution, auch noch durch diese Erscheinung eng an die Toluidine an. Während das Paratoluidin bei gewöhnlicher Temperatur fest, das Orthotoluidin aber flüssig ist, besitzen die beiden Amidoäthylbenzole die correspondirende Eigenschaft erst bei einer Temperaturtiefe von -10° . Auch mit Hülfe der Benzoylverbindungen wurde eine Trennung der Basen versucht. Jene erwiesen sich jedoch hierzu

nicht als geeignet, da ihre Löslichkeitsverhältnisse in verschiedenen Lösungsmitteln nahezu die gleichen sind.

Das Benzoyl-orthoamidoäthylbenzol

lässt sich leicht erhalten durch Erhitzen der Base mit der berechneten Menge Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. Die Reaktion ist als vollendet anzusehen, sobald keine Salzsäure mehr entweicht. Durch Aufnehmen des so erhaltenen Rohproduktes mit verdünntem Alkohol und durch noch zwei- bis dreimaliges Lösen des zuerst in undeutlichen Krystallen sich abscheidenden Körpers erhält man schliesslich eine in kleinen glänzenden Blättchen krystallisierende bei 147° schmelzende Materie, welche durch eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung als die obengenannte Verbindung charakterisirt wurde.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
C	80.00	79.53 pCt.
H	6.66	6.84 »

Das auf gleiche Weise erhaltene

Benzoyl-paraamidoäthylbenzol

krystallisirt in breiten, langen Nadeln, schmilzt constant bei 151° und ist in Alkohol etwas weniger löslich, wie die Orthoverbindung.

Eine Elementaranalyse lieferte die der Formel:



entsprechende Werthe.

	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
C	80.00	80.14 pCt.
H	6.66	6.89 »

Orthophenäthylsenföl.

Der Orthophenäthylthioharnstoff¹⁾, über dessen Darstellung bereits berichtet wurde, spaltet sich mittelst siedender Phosphorsäurelösung in phosphorsaure Base und Senföl. Nur muss man auch hier ganz wie bei der Darstellung des Paraphenäthylsenföls²⁾ vor dem Ueberreiben desselben mit Wasserdämpfen nicht mit Wasser, sondern mit Salzsäure verdünnen, da sich sonst leicht ein Theil des phosphorsauren Salzes unter Abspaltung von Base zersetzt und letztere alsdann die Rückbildung von Harnstoff im Destillat veranlasst. Ist diese Vor-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 768.

²⁾ Mainzer, diese Berichte XVI, 2020. — Ich constatire an dieser Stelle mit Bedauern, die Arbeit des Herrn Mainzer seiner Zeit überschen zu haben.

sichtsmassregel ausser Acht gelassen, so kann man das Senföl von dem ihm beigemengten Harnstoff auch noch dadurch befreien, dass man das Oel längere Zeit stehen lässt, wodurch eine vollständige Abscheidung des Harnstoffs herbeigeführt wird.

Das so gereinigte Senföl stellt eine wasserklare, ziemlich bewegliche Flüssigkeit dar, welche unter partieller Zersetzung bei 240° bis 245° siedet.

Analyse:

	Ber. für C_9H_9NS	Gefunden
C	66,26	66.17 pCt.
H	5.52	5.65 »

Orthoamidoäthylbenzolsulfonsäure.

Concentrirte Schwefelsäure und Acetylorthoamidoäthylbenzol reagieren aufeinander unter Bildung einer Sulfonsäure.

Es wurden 5 g Acetverbindung in einem Kolben mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure übergossen, und die Masse kurze Zeit auf dem Sandbade erhitzt. Sobald eine herausgenommene Probe durch Alkali nicht mehr gefällt wird, (unangegriffenes schwefelsaures Salz), lässt man erkalten und versetzt die Flüssigkeit mit etwa $\frac{2}{3}$ ihres Volumens Wasser. Die ganze Masse erstarrt alsbald zu einem Krystallbrei, der abfiltrirt und durch Waschen mit Wasser von anhaftender Schwefelsäure befreit, sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Die Säure stellt so gereinigt blendend weisse Krystallnadeln dar, deren Elementaranalyse folgende Zahlen lieferte:

	Ber. für $C_8H_{11}NSO_2$	Gefunden
C	47.76	47.75 pCt.
H	5.47	5.75 »

Die Salze dieser Säure bieten wenig Charakteristisches. Theils stellen sie amorphe Niederschläge dar (Kupfer- und Silbersalz), theils lassen sie sich kaum in fester Form erhalten (Alkalisalze). Eine grössere Krystallisationsfähigkeit wurde bei dem Baryumsalz constatirt.

Dampft man eine wässrige Lösung dieses Salzes bis zur Syrupsconsistenz ein, und versetzt dieselbe mit etwa dem vierfachen Volumen Alkohol, so erhält man schöne, bisweilen zolllange, prismatische Krystalle. Unter der Luftpumpe verliert das Salz Krystallwasser.

Der durch die Einwirkung von Kaliumnitrit auf ein Gemenge von Orthoamidoäthylbenzolsulfonsäure und Dimethylanilin resultirende Farbstoff bildet feine, schwer von der Mutterlauge zu trennende Krystallfitter von dunkelorange-gelber Nuance. Der entsprechende diäthylirte Farbstoff ist amorph.

Mit grosser Leichtigkeit vollzieht sich die Bildung von

Diparaphenäthylharnstoff

bei der Einwirkung von Phosgen auf Paraamidoäthylbenzol. Die Operation wird einfach in der Weise ausgeführt, dass man die Base mit einem Ueberschuss einer Lösung von Phosgen in Benzol übergiesst, die einen Krystallbrei darstellende Reaktionsmasse durch kochendes Wasser von dem ihr beigemengten salzsauren Salz befreit und das so gewonnene Produkt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Harnstoff scheidet sich hieraus in prachtvollen, breiten, langen, durchsichtigen Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 217° zeigen und durch eine Elementaranalyse als der obengenannte Körper von der Formel

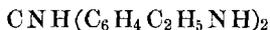


gekennzeichnet wurden.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
C 76.12	75.90 pCt.
H 7.46	7.70 »

Diparaphenäthylguanidin.

Dieser Körper wird leicht erhalten, wenn man Diparaphenäthylthioharnstoff in alkoholisch ammoniakalischer Lösung unter Zusatz eines grossen Ueberschusses Bleioxyds auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis eine vom gebildeten Schwefelblei abfiltrirte Probe auf frisches Bleioxyd keine Einwirkung mehr zeigt. Die Entschwefelung ist alsdann als vollendet anzusehen. Man filtrirt ab, dampft das Filtrat bis auf ein kleines Volumen ein und krystallisirt die sich abscheidenden Blättchen aus verdünntem Alkohol um, bis dieselben den Schmelzpunkt 137° — 138° zeigen. Der Körper bildet so dargestellt grosse, schwach durchsichtige tafelförmige Krystalle, die sich mit grosser Leichtigkeit in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff lösen und durch die Elementaranalyse als die erwartete Verbindung von der Formel



charakterisirt wurden.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3$	Gefunden
C 76.40	76.26 pCt.
H 7.86	7.89 »

Dieses Guanidin löst sich mit ziemlicher Leichtigkeit in concentrirter Salzsäure, worauf man auf Zusatz von Platinchlorid das Platinsalz zuerst als öligen Niederschlag erhält. Derselbe erstarrt alsbald und wird aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt in schönen, breiten, glänzenden Blättern erhalten.

Platinbestimmung:

Ber. für $C_{34}H_{44}N_6PtCl_6$	Gefunden
Pt 20.82	20.79 pCt.

Unlängst studirte P. J. Meyer ¹⁾ das Verhalten von Dichloressigsäure auf aromatische Amine und fand dabei, während bei der Einwirkung von Dichloressigsäure auf Orthotoluidin Diorthotoluylamidoessigsäure resultirte, die ganz unerwartete Thatsache, dass dieselbe Reaktion auf Paratoluidin angewendet, nicht zur entsprechenden Diamidosäure, sondern zu einem substituirtes Imesatin, zu

p-Toluy-*p*-methylmesatin

führte.

Da mir gerade das Paraamidoäthylbenzol zur Verfügung stand, so erschien es nicht uninteressant, die angedeutete Reaktion mit genannter Base vorzunehmen, und bin ich dabei unter Innehaltung des von P. J. Meyer angegebenen Weges in der Hauptsache zu ganz analogen Resultaten gelangt.

1 Molekül Dichloressigsäure wurde mit 4 Molekülen Paraamidoäthylbenzol in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade etwa 8 bis 10 Stunden lang erhitzt, bis die zähflüssig gewordene Masse eine tiefrothe Färbung angenommen hatte; Letztere wurde darauf zur Entfernung des salzsauren Paraamidoäthylbenzols mit Wasser ausgekocht und das so gewonnene zu einem ziemlich festen Kuchen gestehende Rohprodukt in heissem Alkohol gelöst. Nach tagelangem Stehen an der Luft erhielt man undeutliche, bisweilen schön ausgebildete Krystalle von rothgelber Farbe, die aus Alkohol umkrystallisirt den aus Paratoluidin gewonnenen goldgelben Blättchen ausserordentlich ähnlich sehen.

Die Frage, ob der neu erhaltene Körper wirklich als das *p*-Phen-aethyl-*p*-aethylmesatin anzusprechen sei, konnte jedoch leider durch eine Elementaranalyse direct nicht entschieden werden, da, wie später gefunden wurde, neben dem Imesatin unter noch nicht ermittelten Umständen gleichzeitig ein farbloser in Alkohol löslicher, in Wasser und kochender Salzsäure unlöslicher bei etwa 220°—225° sublimirender Körper gebildet wird, der sich von ersterem durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht trennen liess. Dagegen konnte der Beweis dafür, dass die Bildung von Imesatin wirklich stattgefunden hatte, durch die Ueberführung des letzteren in Aethylisatin geliefert werden.

Erhitzt man das Imesatin kurze Zeit mit verdünnter oder concentrirter Salzsäure; so löst sich dasselbe unter Bildung von Aethyl-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2261.

isatin auf, während der vorhin erwähnte farblose Körper unzersetzt zurückbleibt.

Die von P. J. Meyer bei der Bildung von Methylisatin beobachtete vorübergehende Braunfärbung der Masse tritt auch hier ganz ebenso auf und scheint mit deren Wiederverschwinden die Isatinbildung vollendet zu sein.

Aus dem Filtrat krystallisirt nach Zusatz von etwas Ammoniak das Aethylisatin in prachtvollen, langen, rothen Nadeln aus, die aus Wasser öfters umkrystallisirt den Schmelzpunkt 137° zeigten und die bei der Verbrennung die der Formel



entsprechenden Zahlen lieferten.

	Ber. f. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$	Gefunden
C	68.57	68.44 pCt.
H	5.14	5.47 »

Zum Schluss möchte ich noch bemerken, dass die Versuchsbedingungen in vorliegendem Falle so wenig sicher erkannt werden konnten, dass es mir bei 6 angestellten Versuchen nur in 2 Fällen gelang das fragliche Imesatin zu erhalten, und aus diesem Grunde die P. J. Meyer'sche Reaction auf das Paraamidoäthylbenzol angewendet wohl verdient, einem erneuten Studium unterzogen zu werden.