

verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, von dem Guanidin, Kreatin, Kreatinin und verwandten Körpern. Die letzteren geben beim Schütteln concentrirter Lösungen mit Benzoylchlorid und Natronlauge auch in Wasser unlösliche Benzoylverbindungen, namentlich wenn bei der Reaction eine merkliche Erwärmung eintritt. Allein aus stark verdünnten Lösungen von Guanidin, Kreatinin und Kreatin¹⁾, welche weniger als je $\frac{1}{2}$ pCt. der Basen enthalten, werden bei gleicher Behandlung keine Benzoylverbindungen mehr abgeschieden. Concentrirte Harnstofflösungen geben beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid Abscheidungen von Benzoylharnstoff. Aber schon 2procentige Lösungen zeigen dieses Verhalten nicht mehr.

Diese Thatsachen erklären auch die von uns oft gemachte Beobachtung, dass man bei der Behandlung von Harn mit Benzoylchlorid und Natronlauge in der von uns beschriebenen Weise keine Spur von Benzoylverbindungen des Kreatinins oder des Harnstoffs erhält.

Freiburg i./B., Universitätslaboratorium, im October 1888.

545. Carl Gelzer: Ueber Derivate des *p*-Amidoisobutylbenzols.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Das acetylrte Amidoisobutylbenzol nitriert sich mit concentrirter Salpetersäure, wie ich unlängst mitgetheilt habe²⁾, in Ortholage zur Acetamidgruppe. Ganz dasselbe Verhalten zeigt bekanntlich auch das *p*-Acettoluid.

Es hatte Interesse zu ermitteln, ob nicht auch andere Substitutionsprocesse übereinstimmend unter Bildung gleichartig constituirter Körper vor sich gehen.

Zuerst die Ueberführung des *p*-Acetamidisobutylbenzols in *p*-Acetamidobromisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_3Br(NHC_2H_3O)$.

Ich setzte zur fein gepulverten, in Wasser suspendirten Acetylverbindung unter tüchtigem Schütteln nach und nach die gleichmoleculare Menge Brom. Das Pulver ballte sich zu derben, röthlichen

¹⁾ In unserer Mittheilung, diese Berichte, S. 2751, fehlen in Folge eines Uberschens im Schlusssatze die Worte »aus stark verdünnten Lösungen«, was wir hierdurch berichtigen wollen. Denn so wie jener Satz (l. c.) lautet, enthält er eine Unrichtigkeit.

²⁾ Diese Berichte XX, 3253.

Knollen zusammen, welche zerdrückt, scharf abgepresst und aus warmem Alkohol oder Benzol krystallisirt und umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt des reinen Präparats 153° . Analysenergebniss nach Erwartung:

Ber. für obige Formel	Gefunden
Brom 29.63	29.95 pCt.

Das Acetamidobromisobutylbenzol krystallisirt aus warmem, verdünntem Weingeist und aus Benzol in grossen, weissen, silberglänzenden Schuppen bis Blättern. In Alkohol, warmem Benzol, in Aether und Schwefelkohlenstoff ist es leicht, in Chloroform sehr leicht löslich. Von kaltem Wasser wird es so gut wie nicht und auch von kochendem Wasser nur in geringer Menge gelöst.

Die Ausbente an reiner Bromacetylverbindung betrug auf 60 g Acetamidoisobutylbenzol 71 g, d. s. 83.5 pCt. der theoretischen Menge.

Aus der Acetylbromverbindung stellte ich das

Amidobromisobutylbenzol, $C_{10}H_{12}Br \cdot NH_2$,

durch 10—16stündiges Kochen mit Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1.19 dar. Zeitweise Erneuerung der Schwefelsäure, etwa nach 5—6 Stunden, erwies sich als zweckdienlich und förderte die Lösung. Auf Zusatz von Natronlauge zur beinahe vollständig gewordenen, zuvor filtrirten hellgelbbraunen Lösung schied sich ein gelbbraunes, aromatisch riechendes, schweres Oel aus, welches mit Aether ausgezogen, mit Chlorcalcium entwässert und dann vom Aether wieder befreit wurde. Das Oel siedete bei $264—265^{\circ}$ (Barometerstand 710 mm. Quecksilberfaden ganz im Dampf. Siedepunkt der Benzoesäure unter gleichen Umständen 249°) unter Bildung citronengelber Dämpfe, und war auch nach der Verflüssigung ebenso gefärbt. Wiederholte Versuche ergaben übrigens, dass die Destillation der gebromten Verbindung zweckmässig in einem Wasserstoffatom oder im luftverdünnten Raum vorgenommen wird, weil sonst eine beinahe augenblickliche Zersetzung eintreten kann, wobei alles Oel in eine dunkle, graphitartig aussehende Masse übergeht, während das Thermometer um nahezu 100° steigt.

Analysenergebniss mit frisch im Vacuum destillirter Substanz:

Ber. für $C_{10}H_{14}BrN$	Gefunden
Kohlenstoff 52.63	52.26 pCt.
Wasserstoff 6.14	6.14 »

Das Amidobromisobutylbenzol geht mit Wasserdampf relativ leicht und nur schwach gelbstichig über. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber schon in der Kälte leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Aufbewahren färbt es sich dunkel. Mit Säuren bildet die Amidobrombase krystallisirende Salze.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{12}Br \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine benzolische Lösung des Amidobromisobutylbenzols. Ich erhielt weisse, verfilzte Nadelchen, welche sich aus vielem warmen Benzol umkrystallisiren liessen.

Analysenergebniss mit exsiccator-trockenem Salz:

Ber. für obiges Salz	Gefunden
Chlor 13.42	13.57 pCt.

Das salzsaure Salz wird von Wasser ohne Zersetzung und leicht aufgenommen. In Alkohol und in warmem Benzol löst es sich reichlich, fast gar nicht in Aether.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{12}Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Die Lösung der Amidobrombase in kaltem Alkohol wurde mit salzsäurehaltigem Platinchlorid versetzt. Nach einigem Stehen schied sich ein Platindoppelsalz in feinen hellgelben Nadeln aus.

Untersucht exsiccator-trockene Substanz:

Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin 22.42	22.24 pCt.

Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser nur spärlich, in Alkohol reichlich löslich, in Aether unlöslich. Kochendes Wasser wirkt zersetzend.

Operirt man wie vorhin, aber mit chlorwasserstofffreiem Platinchlorid, so entsteht nach kurzer Zeit eine anders beschaffene Ausscheidung, nämlich eine lichter gelbe und blättrig-krystallinische Platinverbindung, welche sich an der Luft und selbst im Exsiccator alsbald gelbgrün färbt.

Der Metallgehalt des exsiccator-trocknen Körpers spricht für die Formel $(C_{10}H_{12}Br \cdot NH_2)_2PtCl_4$.

Berechnet	Gefunden
Platin 24.54	24.65 pCt.

Die Platinverbindung wird von Alkohol in der Kälte nur wenig gelöst und beim Erwärmen unter Braunfärbung zersetzt.

Pikrinsaures Salz, $C_{10}H_{14}BrN \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischte benzolische Lösungen der Base und von Pikrinsäure lieferten sofort einen gelben, flockigen Niederschlag, welcher aus vielem warmem Benzol, nach Zugabe von Petroläther, in feinen, gelben Spiessen anschoss.

Untersucht exsiccator-trockene Substanz:

Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure 50.10	49.98 pCt.

Die Pikrinsäureverbindung löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser und ebenso in kaltem Alkohol und Aether. Kaltes Benzol wirkt wenig, warmes nur mässig lösend.

Es kam nun darauf an, die Amidobrombase in ein

Monobromisobutylbenzol, $C_6H_4(C_4H_9)Br$,

und dann in eine Brombenzoesäure, also in Substanz von bekannter Constitution überzuführen, um dadurch Aufschluss über die Stellung des Broms im Bromkohlenwasserstoff und zugleich auch in jener Base zu erhalten.

Leitet man in die kalte, alkoholische Lösung des Amidobromisobutylbenzols Salpetrigsäuredämpfe (dargestellt aus Salpetersäure und weissem Arsenik), so findet nur geringe Erwärmung statt, aber die anfänglich hellgelbbraune Farbe geht rasch ins Tiefrothe über. Ich brachte nun die Flüssigkeit aufs Wasserbad; sie schied bald und fast momentan einen gelben, pulverigen Körper aus, welcher sich später unter beträchtlicher Temperaturerhöhung und heftiger Stickstoffentwicklung wieder löste. Nachdem alle Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die Lösung abgekühlt und mit überschüssigem Wasser versetzt. Das durch dieses ausgefällte tiefrothe Oel habe ich unter Benutzung von Aether gesondert und dann destillirt, wobei es, bis an einen geringen harzartigen Rückstand constant siedend, mit gelben Dämpfen und auch nach der Verflüssigung gelb gefärbt überging. Mit Wasserdampf liess sich das Oel unschwer destilliren, aber es wurde auch so nicht ganz farblos erhalten.

Analysenergebniss mit frisch destillirter Substanz:

Ber. für $C_{10}H_{13}Br$	Gefunden
Brom 37.56	37.69 pCt.

Das Bromisobutylbenzol bildet ein specifisch schweres, schwach gelbliches, öliges Liquidum von aromatischem Geruch. Siedepunkt $231 - 232^\circ$ (Barometerstand 710 mm; Quecksilberfaden ganz im Dampf. *p*-Amidoisobutylbenzol siedete unter identischen Umständen bei 234°). In einer Eis-Kochsalzmischung erstarrte das Bromisobutylbenzol nicht. Es ist in Wasser gar nicht, in Alkohol, Aether oder Benzol aber leicht löslich.

Ich erhielt aus 7.6 g Amidobromisobutylbenzol 5.2 g reine Bromverbindung gleich 73.2 pCt. der möglichen Menge.

Monobrombenzoesäure, $C_6H_4Br \cdot COOH$.

Versuche, um das in Eisessig aufgenommene Bromisobutylbenzol durch Chromsäure in eine Brombenzoesäure überzuführen, sind missglückt. Ein Theil des Bromkohlenwasserstoffs wurde vollständig zerstört, ein anderer Theil blieb unverändert.

Genau dasselbe Resultat brachte die Oxydation der Bromverbindung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Dagegen waren die Versuche mit verdünnter Salpetersäure von Erfolg begleitet.

Ich nahm für die Oxydation des *p*-Bromisobutylbenzols, zuerst nach dem Verfahren von Pahl¹⁾, Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.12 und erhitzte 12 Stunden auf 200—210°. Doch war das Bromisobutylbenzol noch unverändert. Beim Gebrauch einer Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.15 und 6stündigem Erhitzen auf 235—240° enthielt das Versuchsrohr neben vieler noch intakter Bromverbindung auch einen gelblichweissen, flockigen Körper. Bedeutender Druck im Rohr. Der Rohrinhalt wurde nach einander mit Wasser, mit überschüssiger Natronlauge vermischt und vom Bromkohlenwasserstoff durch Aether befreit, dann mit Salzsäure übersättigt und neuerdings ausgeäthert. Der Aether liess eine gelblichweisse, anscheinend amorphe Substanz zurück, welche sich jedoch unschwer zu feinen, weissen Nadelchen sublimiren liess.

m-Brombenzoësäure war vorauszusetzen. Ihr nur wenig lösliches Baryumsalz ist für Reinigungszwecke besonders geeignet. In der That bildete meine Säure eine schwer lösliche Baryumverbindung (dargestellt mit intermediär bereitetem Ammoniumsalz), welche aus vielem kochenden Wasser in sternförmig gruppirtten weissen Nadelchen krystallisirte. Schmelzpunkt der daraus abgeschiedenen Säure 154.5°, während die *m*-Brombenzoësäure bei 155° schmelzen soll. Auch die übrigen Eigenschaften stimmten genügend.

Bromgehalt entsprechend demjenigen für einfach gebromte Benzoësäure.

Ber. für $C_7H_5BrO_2$	Gegeben
Brom 39.80	40.01 pCt.

Das Reductionsproduct des Nitro-*p*-amidoisobutylbenzols ist, nach schon gemachten Mittheilungen, ein Diamin der Orthoreihe. Hiernach stehen die Nitro- und Isobutylgruppe der Nitrobase zu einander in Metastellung, und musste somit bei Wegnahme des Amids gegen Wasserstoff das



und bei dessen Oxydation *m*-Nitrobenzoësäure erhalten werden.

Die alkoholische, gelbrothe Lösung des Amidonitroisobutylbenzols blasst durch eingeleitete salpetrige Säure nach kurzer Zeit fast augenblicklich bedeutend ab, scheidet zugleich reichlich einen gelben, pulverig-krystallinischen Körper aus, welcher aber unter starker Er-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1233.

wärmung des Alkohols und stromweiser Entwicklung von Stickstoff bald wieder verschwindet. Ich unterbrach die Behandlung mit salpetriger Säure, sobald Wasser aus einer Probe der alkoholischen Lösung keinen festen Körper mehr ausfällte (noch unverändertes Amidonitroisobutylbenzol) und erhitze hierauf am Rückflusskühler, bis alle Gasentwicklung aufhörte. Reichlich zur alkoholischen Lösung gesetztes Wasser schied jetzt ein schweres, braunrothes, penetrant riechendes Oel aus, welches mittelst Aether gesondert und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde. Doch geht die Verflüchtigung nur langsam vor sich und wird das Oel besser im Vacuum destillirt.

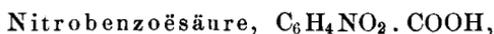
Kochpunkt nahezu constant. Destillationsrückstand unbedeutend. Analysenergebniss nach Erwartung:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	67.04	66.77 pCt.
Wasserstoff	7.26	6.98 »

Das frisch destillirte Nitroisobutylbenzol bildet ein hellgelbrothes, mit der Zeit tiefrothwerdendes Oel. Geruch penetrant aromatisch. In einer Eis-Kochsalzmischung blieb der Nitrokörper flüssig. Sein Siedepunkt wurde zu 250—252° bestimmt. (Thermometernormalstand; Barometerstand 704 mm Siedepunkt der Benzoësäure c. p. 249°).

Ich erhielt auf 125 g Amidonitroisobutylbenzol statt 107 g nur 85 g des Nitrokohlenwasserstoffes, oder 79.4 pCt. der berechneten Menge.

Behufs Feststellung seiner näheren Constitution, durch Ueberführung in eine



wurde das Nitroisobutylbenzol mit überschüssiger Salpetersäure, Vol.-Gew. 1.12, vier Stunden auf 200° erhitzt. Starker Druck im Versuchsröhr. Dasselbe enthielt nur noch wenig Oel, aber reichlich krystallinische, lichtgelbe Flocken. Weiteres Verfahren gemäss demjenigen bei vorhin mitgetheilte Reindarstellung der *m*-Brombenzoësäure.

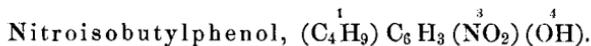
Die noch rohe Nitrosäure, ein hellrothgelber krystallinischer Körper, konnte zu lichtgelben Nadeln sublimirt werden. Sie krystallisirte dann aus heissem Wasser in beinahe weissen Nadelchen bis Blättern und schmolz constant bei 141°. Dies ist der Schmelzpunkt der *m*-Nitrobenzoësäure.

Auch die wohl fast zum Ueberfluss ausgeführte Elementaranalyse bewies das Vorliegen einer Mononitrobenzoësäure:

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$	Gefunden
Kohlenstoff	50.29	50.06 pCt.
Wasserstoff	3.00	3.09 »

Nach diesen Daten hatte ich Metanitrobenzoesäure in Händen und damit einen neuen Beweis, dass in Betrachtkommendes Nitroisobutylbenzol den Körpern der Metareihe angehört.

Hier gelegentlich einige Worte über das



Beim rückfliessenden Kochen des Amidonitroisobutylbenzols mit verdünnter Kalilauge entwich bald Ammoniak; doch geht die Entwicklung langsam vor sich und hört erst nach ca. 10 Stunden auf.

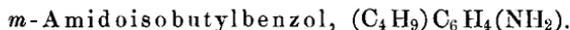
Die erkaltende Flüssigkeit setzte einen feinpulverigen, gelben Körper, vermuthlich Isobutylphenol-Kalium, ab. Ich habe jedoch ohne Weiteres überschüssige Salzsäure zugegeben und mit Aether extrahirt. Der rothe, zunächst ölige Rückstand aus Aether ging erst nach 3—4 Stunden in eine strahlig-krySTALLINISCHE, noch halb schmierige Masse über. Sie liess sich fast ohne Zersetzung destilliren. Das Destillat krystallisirte aus seiner Lösung in wenig Alkohol beim Eindunsten in gelbrothen bis hellrothen, aber von dunkler öliger Substanz noch verunreinigten Nadeln. Durch Lagern auf unglasirten Porzellanplatten konnten die öligen Theile entfernt werden und ich erhielt eine gelbrothe, trockne, aber sehr hygroskopische Krystallmasse.

Zwei Analysen von solchem Präparat stimmten, vermuthlich wegen dessen Hygroskopicität, nur annähernd auf das erwartete Nitroisobutylphenol.

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	I.	II.
Kohlenstoff	61.55	61.91	61.29 pCt.
Wasserstoff	6.66	7.61	7.64 »

Das Nitroisobutylphenol schmilzt bei 95° und destillirt bei 289 bis 290° (Quecksilberfaden ganz im Dampf, Barometerstand 711 mm) so gut wie unzersetzt über.

Es ist nur in heissem Wasser reichlich löslich, löst sich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther auch in der Kälte leicht. Durch Lauge wird es gleichfalls leicht gelöst.



Dargestellt aus dem *m*-Nitroisobutylbenzol mit Zinnsalz und Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Es findet leicht farblose Lösung statt. Das Zinn wurde durch Zink verdrängt und die Metabase, nach Zusatz von überschüssigem Aetznatron, mittelst Aether gesondert. So erhalten, noch roh, bildete sie ein röthlich gelbes Oel, welches bei 229° (Thermometernormalstand; Barometerstand 708 mm) unzersetzt, constant und fast ohne Rückstand destillirte. Dampf und Destillat waren schwach gelb gefärbt. Bei der schliesslichen Destillation

mi Wasserdampf ging die Metabase ziemlich leicht und mit nur geringem Gelbstich über.

Die Verbrennung stimmte auf obige Formel:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.54	80.49 pCt.
Wasserstoff	10.07	9.59 »

Das soeben destillierte *m*-Amidoisobutylbenzol ist beinahe farblos, aber beim Aufbewahren färbt es sich dunkel. Geruch ähnlich demjenigen des *p*-Amidoisobutylbenzols, doch unterscheidbar. In Wasser löst sich die Metabase nur sehr wenig, in Alkohol, Aether und Benzol leicht.

Roths Lakmuspapier bläut sich nicht mit der Metabase. Durch Chlorkalklösung wird die in Wasser suspendirte Base mit hellvioletter Farbe aufgenommen. Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugen eine schön rothviolette, doch bald braun werdende Lösung.

Salzsaures *m*-Amidoisobutylbenzol, $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$.

Bereitet durch Eindampfen einer salzsauren Lösung der Metabase auf dem Wasserbade. Schwach röthlich gefärbtes krystallinisches Pulver. Krystallisirt aus viel warmem Benzol in weissen Blättchen. Chlorgehalt obiger Formel entsprechend:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	19.14	19.19 pCt.

Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser, reichlich namentlich im warmen Alkohol, spärlich in Benzol.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Vermischte alkoholische Lösungen der Base und von salzsäurehaltigem Platinchlorid scheiden nur bei etwelcher Concentration schön glänzende, hellgelbe Blättchen aus.

Metallgehalt des exsiccatorrocknen Salzes:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Platin	27.49	27.39 pCt.

Löst sich reichlich in kochendem Wasser, in kaltem wenig; desgleichen in Alkohol und so gut wie nicht in Benzol und in Aether.

Oxalsaures Salz, $C_{10}H_{15}N \cdot C_2H_2O_4$.

Dargestellt mit alkoholischen Lösungen der Base und von Oxalsäure. Reichliche, weisse krystallinische Ausscheidung. Krystallisirt aus warmem Wasser oder verdünntem Alkohol in grossen, weissen Blättern.

Kohlenstoff-Wasserstoffgehalt des exsiccatorgetrockneten Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	60.25	60.28 pCt.
Wasserstoff	7.11	6.97 »

Löslichkeit des Oxalats in Wasser und Weingeist bei Siedhitze viel grösser als in der Kälte.

m - Acetamidoisobutylbenzol, $C_{10}H_{13} \cdot NHC_2H_5O$.

Die Metabase und Essigsäureanhydrid reagiren unter starker Erwärmung. Durch Wasserbadtemperatur wurde die Einwirkung vollständig gemacht.

Die neue Acetylverbindung gestand beim Erkalten zu einer weissen blätterigen Krystallmasse, welche aus kochendem Wasser in silberweissen, glänzenden Blättern vom constanten Schmelzpunkt 101° anschoss.

Analyse schwefelsäuregetrockner Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.39	75.29 pCt.
Wasserstoff	8.90	9.18 »

Das acetylierte Amidoisobutylbenzol wird auch von kochendem Wasser nicht gerade reichlich aufgenommen, löst sich aber schon in der Kälte leicht in Alkohol, Aether und namentlich in Benzol.

Universität Zürich. Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

546. Carl Gelzer: Ueber Derivate des *p*-Amidoisobutylbenzols. II.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In der vorhergehenden Mittheilung habe ich unter anderem der Ueberführung des *p*-Amidoisobutylbenzols schliesslich in die isomere Metabase gedacht und einige Abkömmlinge derselben, so die Acetylverbindung besprochen.

Beim Nitriren des Metaacetyloluids scheint die Nitrogruppe den zwischen der Methyl- und Acetamidgruppe befindlichen Wasserstoff zu ersetzen und also zu beiden Gruppen in Orthologie zu treten¹⁾.

¹⁾ Beilstein's Lehrbuch, II. Aufl., 328.