

geschliffenen Glashahn zu verwenden, ist es viel zweckmässiger, einen Kautschukstopfen mit Glashahn zu benutzen. Der Stopfen wird, wie erwähnt, mit einem schützenden Ueberzug von Vaseline überzogen. Das untere Gefäss wird zweckmässig durch einen gewöhnlichen Kork, auch mit Vaseline überzogen, verschlossen.

Gilt es aber, Chlorgas in grösseren Mengen zu gewinnen, so ist es viel vortheilhafter, das Chlor mittelst Braunstein und Salzsäure in dem hier vorher beschriebenen Thonapparat zu entwickeln. Man erhält das Chlorgas auf diese Weise billiger und in grösseren Mengen für jeden Satz, ebenso ist die Mühe für jede neue Füllung des Apparates bedeutend kleiner.

Lund, den 3. Februar 1890.

**51. Albert Hafner: Ueber einige Derivate
des *p*-Nitrobenzylchlorids.**

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXXXI.]

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.)

Für die nachstehenden Untersuchungen, die bereits vor zwei Jahren ausgeführt worden sind, diente als Ausgangsmaterial *p*-Nitrobenzylchlorid, welches mir in grösserer Quantität von Hrn. Prof. A. W. von Hofmann gütigst zur Verfügung gestellt wurde.

Schon vor mehreren Jahren hat Julius Strakosch¹⁾ das secundäre und das tertiäre Amin aus diesem Chlorid dargestellt, vermochte jedoch nicht auf irgend eine Weise das primäre zu gewinnen. Ich stellte mir deshalb zunächst die Aufgabe, zu diesem nach der bekannten Gabriel'schen Methode²⁾ mittelst Phtalimidkalium zu gelangen und hierauf einige Derivate der Base darzustellen. Da nun diese inzwischen nach derselben Methode auch von H. Salkowski³⁾ zum Zwecke der Ueberführung in das entsprechende Amidobenzylamin bereitet worden ist und die hierüber vorliegenden Beobachtungen mit den meinigen völlig übereinstimmen, so möchte ich nur noch ergänzend erwähnen, dass das

¹⁾ Diese Berichte VI, 1056.

²⁾ Diese Berichte XX, 2224.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2142.

p-Nitrobenzylamin

ebenso wie die entsprechende *o*- und *m*-Verbindung ein stark basisches Oel repräsentirt, das sofort Kohlensäure aus der Luft anzieht und dabei zu weissen Krystallen erstarrt.

Von Derivaten der *p*-Nitrobase wurden folgende dargestellt:

Das Chlorhydrat, $\text{NO}_2\text{C}_7\text{H}_6\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, dagegen schwer in Alkohol; aus ersterem erhält man farblose Blättchen, die sich bei ca. 220° zu zersetzen beginnen. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}$	Gefunden
C	44.54	44.25 pCt.
H	4.77	4.73 »
N	14.86	15.03 »
Cl	18.82	19.22 »

Das Platinsalz, $(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, erhält man aus einer ziemlich concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in orangefarbenen Krystallen. Die Analyse ergab:

	Ber. für $(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$	Gefunden
Pt	27.24	27.19 pCt.

Das salpetersaure Salz gewinnt man durch Zusatz von conc. Salpetersäure zu einer alkoholischen Lösung der freien Base. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, aus welchem man bei langsamer Verdunstung citronengelbe, flache Nadeln erhalten kann, die gegen 200° sich zersetzen.

In ganz ähnlicher Weise, wie das Nitrat, erhält man das Pikrat.

Behandelt man eine ziemlich verdünnte wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit und erwärmt, so schiessen alsbald wasserhelle, feine Nadeln an, die in ihren Eigenschaften den bereits von Beilstein und Kuhlberg¹⁾ und von Basler²⁾ dargestellten *p*-Nitrobenzylalkohol repräsentiren. Schmelzpunkt 93° .

p-Nitrobenzylacetamid, $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. In einem Kölbchen mit aufgesetztem Glasrohre werden 4 g salzsaures *p*-Nitrobenzylamin mit 10 cem Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat ca. $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und hierauf mit Wasser verdünnt. Beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge einer braunen gelatinösen Masse ab; man filtrirt ab, neutralisirt das Filtrat mit Ammoniak, wonach wasserlösliche, farblose Nadeln des *p*-Nitrobenzylacetamids anschiessen, welche bei 133° schmelzen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 343.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2715.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_3$	Gefunden
C	55.67	55.40 pCt.
H	5.15	5.44 »

Amsel und Hofmann ¹⁾, welche diesen Körper durch Nitriung des Benzylacetamids erhielten, geben den Schmelzpunkt zu 125° an.

p-Nitrobenzylbenzamid, $NO_2C_6H_4CH_2NHCO C_6H_5$, wird erhalten, wenn man das Chlorhydrat mit Benzoylchlorid im kleinen Ueberschusse in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen im Oelbade auf 140—150° bis zur Lösung erhitzt. Diese erstarrt beim Erkalten sofort zu einer weissen Masse, aus der man unzersetztes Benzoylchlorid durch Auskochen mit Wasser entfernt. Der Rückstand wird durch 2—3 maliges Umkrystallisiren aus Alkohol in seidenglänzenden, büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156° erhalten. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$	Gefunden
C	65.63	65.30 pCt.
H	4.69	4.98 »
N	10.93	11.19 »

p-Nitrobenzylharnstoff, $NH_2.CO.NHCH_2C_6H_4NO_2$. Eine Lösung von salzsaurem Amin wird mit frisch bereitetem, aufgeschwemmtem Silbercyanat auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit tritt unter Aufschäumen eine Reaction ein. Man dampft zur Trockene ein und behandelt den Rückstand mit Alkohol, von welchem der Harnstoff leicht aufgenommen wird. Er ist unlöslich in Wasser und Benzol, dagegen leicht löslich in Eisessig und Alkohol und schießt aus letzterem in blassgelben, spiessförmigen Nadeln vom Schmelzpunkt 196—197° an. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_8H_9N_3O_3$	Gefunden
C	49.23	49.27 pCt.
H	4.62	4.91 »
N	21.54	21.62 »

Es sei noch bemerkt, dass bei Anwendung von Kaliumcyanat statt des Silbersalzes selbst nach mehrmaligem Eindampfen der Lösung und Erhitzen bis auf 150° eine Umsetzung nicht erzielt werden konnte.

p-Nitrobenzylamin und Schwefelkohlenstoff. Versetzt man eine ätherische Lösung der freien Base mit Schwefelkohlenstoff, so scheidet sich sofort unter beträchtlicher Wärmeentwicklung das dithiocarbaminsaure Salz, $NO_2C_6H_4CH_2NH.CS.SH.NH_2CH_2C_6H_4NO_2$,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1286.

als schwach gelb gefärbte krystallinische Masse aus. Abfiltrirt, getrocknet und aus heissem Wasser umkrystallisirt, beginnt sie bei 120° sich dunkler zu färben und schmilzt bei 193°. Eine Schwefelbestimmung lieferte folgenden Zahlenwerth:

Ber. für $C_{15}H_{16}N_4O_4S$	Gefunden
S 16.84	17.14 pCt.

Durch Kochen der wässrigen Lösung des Schwefelkörpers mit Eisenchlorid konnte eine Bildung von Senföl nicht beobachtet werden.

Erhitzt man das dithiocarbaminsaure Salz mit überschüssigem Alkohol am Rückflusskühler, so setzt es sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung in den

p-Dinitrodibenzylthioharnstoff, $CS[NHC_7H_6NO_2]_2$,

um. Sobald die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, giesst man die klare Lösung in kaltes Wasser, wodurch sämmtlicher Harnstoff als Krystallmasse ausfällt. Er krystallisirt in braunen, warzenförmig gruppirten Nadeln, welche bei 202° unter Zersetzung schmelzen und von Alkohol schwer, etwas leichter von Eisessig aufgenommen werden. Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{14}N_4O_4S$	Gefunden
C 52.02	51.78 pCt.
H 4.05	4.28 »
N 16.18	16.36 »
S 9.25	9.28 »

Wird eine alkoholische Lösung dieses Harnstoffs mit Quecksilberoxyd unter Rückflusskühlung gekocht, so tritt alsbald unter Ausscheidung von Quecksilbersulfid eine Trübung ein, während sich zugleich die Wandung des Gefässes mit farblosen Krystallen von

p-Dinitrodibenzylharnstoff, $CO[NHC_7H_6NO_2]_2$,

beschlägt. Die heiss filtrirte Flüssigkeit engt man ein und krystallisirt die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle einigemal aus Eisessig um. Man erhält silberglänzende Nadeln, die bei 224° zu zerfallen beginnen und bei 234° vollständig schmelzen; sie sind schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

Ber. für $C_{15}H_{14}N_4O_5$	Gefunden
C 54.55	54.20 pCt.
H 4.24	4.62 »

Derselbe Harnstoff entsteht, wenn man eine ätherische Lösung der Base mit einer benzolischen Lösung von Phosgen vermischt.

p-Nitrobenzylcarbaminsaures Aethyl, $(OC_2H_5).CO.NHC_7H_6NO_2$, bildet sich sehr leicht beim Vermischen einer ätherischen Lösung des Amins mit Aethylchlorocarbonat und wird dem

Reactionsproduct mit Aether entzogen. Die Substanz ist leicht löslich in Aether und krystallisirt daraus in seidenglänzenden, strahlenförmig gruppirten, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 116—117°.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$	Gefunden
C 53.57	53.30 pCt.
H 5.35	5.59 »
N 12.50	12.52 »

Dieses Urethan ist auch in Alkohol sehr leicht, und schwer in Wasser löslich.

Die Reduction des *p*-Nitrobenzylphthalimids mit Zinn und Salzsäure

wurde in der Erwartung studirt, dass sich lediglich die Nitrogruppe in die Amidogruppe verwandeln würde: in der gewonnenen Verbindung sollte die Amidogruppe durch verschiedene Atome resp. Radicale ersetzt und die erhaltenen Producte durch Abspaltung der Phtalsäure in substituirte Benzylamine übergeführt werden. Die Reaction verläuft indess in etwas anderer Weise.

In einem geräumigen Kolben wurde zu einem Gemenge von 30 g Zinn und 150 cem concentrirter Salzsäure allmählich 10 g fein pulverisirtes *p*-Nitrobenzylphthalimid eingetragen und über freiem Feuer erhitzt. Alsbald trat unter Aufschäumen eine heftige Reaction ein, und nach ca. 20 Minuten war von der ursprünglichen Substanz nichts mehr zu bemerken. Die noch heiss filtrirte Lösung schied nach Verdünnen mit kaltem Wasser und nach mehrstündigem Stehen schwach grau gefärbte Krystalle eines Zinndoppelsalzes aus.

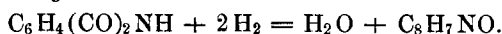
Die Lösung des Zinnsalzes wurde mit einem starken Ueberschuss von Kalilauge (zur Wiederauflösung des Zinns) versetzt, die bleibende Fällung, welche neben der neuen freien Base noch Spuren von Zinn enthielt, abfiltrirt, getrocknet und mit ca. 300 cem heissem absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der filtrirten Lösung schieden sich schöne, perlmutterglänzende Krystallblättchen aus, die schon nach einmaliger Umkrystallisation den constanten Schmelzpunkt 187—188° zeigten und bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferten:

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$	Gefunden	
	I.	II.
C 75.63	75.53	75.16 pCt.
H 5.88	6.30	6.39 »
N 11.77	11.91	— »

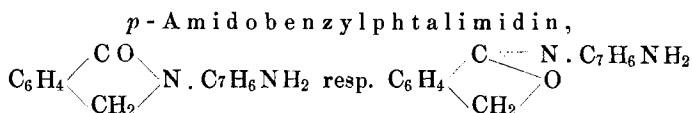
Die neue Base ist mithin nicht das erwartete Amidobenzylphthalimid, $NH_2 C_7 H_5 N : C_8 H_4 O_2 = C_{15} H_{12} N_2 O_2$, sondern aus dieser Verbindung offenbar durch weitere Reduction:



hervorgegangen in ähnlicher Weise, wie Phtalimid nach Gräbe¹⁾ in Phtalimidin übergeht:



Die Base $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ wird demnach als



bezeichnet. Die Ausbeute beträgt etwa 58 pCt. der Theorie.

Derivate des Amidobenzylphtalimidins.

Halogensalze. Die Base wurde in einer Schale mit wenig concentrirter Salzsäure zu einem Brei angerieben, auf dem Wasserbade mit möglichst wenig Wasser in Lösung gebracht und schliesslich mit einem grossen Ueberschusse von heisser concentrirter Salzsäure versetzt; beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem weissen Krystallbrei, der abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk bis zur Gewichtconstanz getrocknet wurde.

Das Salz löste sich in Wasser erst nach Zusatz einer Säure völlig auf und stimmte bei der Analyse auf die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$	Gefunden
Cl 12.78	12.81 pCt.
N 10.22	10.30 »

Dieses Chlorhydrat liess sich merkwürdigerweise nicht wieder darstellen, indem jedesmal ein Salz entstand, das einen höheren Chlorgehalt aufwies und sich von dem früheren namentlich dadurch unterschied, dass es schon von gewöhnlichem Wasser sehr leicht aufgenommen wurde. Einige Chlorbestimmungen lieferten folgende Werthe:

I.	II.	III.
14.05	14.02	14.48 pCt.

Die hieraus abgeschiedene Base hatte den unveränderten Schmelzpunkt 187—188°.

Unter diesen Umständen war es natürlich von Interesse zu wissen, ob beim bromwasserstoffsäuren Salze sich ähnliche Verhältnisse zeigten. Dieses wurde in ganz derselben Weise dargestellt, wie das Chlorhydrat, ist in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 215°. Die Analyse hiervon ergab ein sehr überraschendes Resultat, indem die gefundenen Werthe ziemlich genau für eine Verbindung von 2 Molekülen Base mit 3 Molekülen Säure stimmten.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2598.

	Berechnet		Gefunden	
	für $(C_{15}H_{14}N_2O)_2, 3HBr$	für $C_{15}H_{14}N_2O, HBr$	I.	II.
C	50.07	56.43	50.18	— pCt.
H	4.31	4.70	4.67	— »
Br	33.38	25.08	33.03	33.18 »

Das lösliche Chlorhydrat und das Bromhydrat wurde für diese einzelnen Bestimmungen bei 100° getrocknet. Ein dem normalen Chlorhydrat entsprechendes Salz wurde nicht erhalten.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{14}N_2O, HCl)_2PtCl_4$, erhält man in kleinen oktaëdrischen Krystallen, wenn man die Base in wenig Salzsäure löst, die Lösung mit Wasser verdünnt und hierauf in der Kälte mit verdünnter Platinchlorid-Lösung versetzt. Es zerfällt über 200° ohne zu schmelzen; bei 100° getrocknet ergab es:

	Berechnet	Gefunden	
	für $(C_{15}H_{14}N_2O, HCl)_2PtCl_4$	I.	II.
Pt	21.95	21.89	21.91 pCt.

Das Pikrat, $C_{15}H_{14}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich in schwer löslichen, gelben Nadeln ab, wenn man die wässrige Lösung des Chlorhydrats mit Pikrinsäure vermischt. Es beginnt bei 190° sich zu zersetzen:

	Ber. für $C_{21}H_{17}N_5O_8$	Gefunden
C	53.96	53.48 pCt.
H	3.64	3.87 »
N	14.99	15.11 »

Das Zinndoppelsalz, wie es oben erhalten wurde, schmilzt, nachdem man es aus angesäuertem Wasser umkrystallisiert, bei 183° zu einer klaren Flüssigkeit. Das bei 100° getrocknete Salz enthielt 25.13 pCt. Zinn (berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O \cdot HCl, SnCl_2 = 25.49$ pCt.).

Versucht man die Base mit concentrirter Salzsäure in ähnlicher Weise wie das *p*-Nitrobenzylphtalimid (s. oben) zu spalten, so erhält man eine gelbbraune homogene Lösung, die, verdampft und mit Wasser aufgenommen, auf Zusatz von Ammoniak eine unbrauchbare klumpige Masse liefert.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass nach gleichzeitigen Versuchen des Hrn. Prof. Gabriel *o*-Nitrobenzylphtalimid von einem Gemenge von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen wird; dagegen scheint wieder der *m*-Körper, von welchem mir eine geringe Menge zur Verfügung stand, dem *p*-Körper sich ganz ähnlich zu verhalten: wenigstens konnte eine basische Verbindung von dem Schmelzpunkt 118° abgeschieden werden.

Acetyl-*p*-Amidobenzylphtalimidin, $C_8H_6O : NC_7H_6NH$. C_2H_3O , erhält man aus der Base $C_{15}H_{14}N_2O$ durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid; die dabei entstandene klare Lösung wird vorsichtig mit kaltem Wasser versetzt, wodurch sich ein braunes krystallinisches Pulver absetzt, das, aus Alkohol umkrystallisirt, folgende Zahlen lieferte:

	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C	72.86	72.43 pCt.
H	5.71	6.16 »
N	10.00	10.05 »

Diese Verbindung schmilzt bei $226-227^{\circ}$ und ist leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich.

p-Oxybenzylphtalimidin, $C_8H_6O : NC_7H_6OH$. Eine Lösung von 1.5 g *p*-Amidobenzylphtalimidin in 2.5 ccm concentrirter Salzsäure und 100 ccm Wasser wird unter Abkühlung und Umrühren allmählich mit einer verdünnten Lösung von Natriumnitrit versetzt, bis eine kleine Probe auf Jodstärkepapier eben eine Blaufärbung hervorruft. Die Lösung wird langsam erwärmt, worauf sie sich unter Stickstoffentwicklung in einen rothen Krystallbrei verwandelt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man lange, rothe, schwerlösliche Nadeln, die von $187-198^{\circ}$ schmelzen.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	75.31	74.73	74.73 pCt.
H	5.44	5.85	5.86 »
N	5.86	6.00	— »

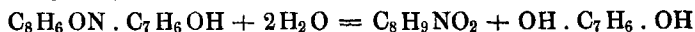
Dieses Phenol ist sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fixen Alkalien, nicht in Ammoniak. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der Theorie.

Der Versuch, die vorliegende Oxyverbindung durch Salzsäure zu zerlegen, gab etwas bessere Resultate, als sie weiter oben gelegentlich der Untersuchung des Amidobenzylphtalimidins erhalten worden sind. Als nämlich 3 g des Phenolkörpers mit 10 ccm concentrirter Salzsäure im Digestionsrohr ca. 3 Stunden auf $160-170^{\circ}$ erhitzt wurden, resultirte neben viel Harz (ca. 2 g) eine geringe Menge von Krystallen. Man verdünnte das Product mit wenig kaltem Wasser, filtrirte und dampfte das Filtrat zur Trockene ein. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, abermals filtrirt, eingedampft und diese Operation so oft wiederholt, bis ein völlig wasserlöslicher Rückstand verblieb. Letzterer erwies sich als das Chlorhydrat einer in Wasser leicht löslichen Base. Da inzwischen das Material ausgegangen war, so musste leider auf eine Isolirung und auf genaueres Studium der Base selbst ver-

zichtet werden; doch wurde wenigstens ein Platinsalz dargestellt. Dieses ist ein schön krystallisirendes und bei 225° sich zersetzendes Salz, dem der Analyse zufolge die Formel $(C_8H_9NO_2, HCl)_2PtCl_4$ zukommt:

	Ber. für $(C_8H_9NO_2, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	27.28	26.80 pCt.
C	27.00	26.99 »
H	2.81	3.20 »

Die in dem Salze enthaltene Base würde also durch die Formel $C_8H_9NO_2$ ausgedrückt sein. Die Entstehung einer solchen Base aus dem Oxybenzylphtalimidin liesse sich durch die Gleichung:



ausdrücken. Dieser Spaltungsprocess bedarf natürlicherweise noch einer eingehenderen Untersuchung.

52. W. Will und J. Pinnow: Chemische Untersuchung eines Meteoriten von Carcote (Chile).

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXII; vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 10. Februar 1890.]

Durch die Güte des Hrn. Professor v. Sandberger wurde uns im Januar 1889 ein in Chile bei Carcote (3800 m) in der Wüsten-Cordillere gefundener Meteorit in Gestalt eines grobkörnigen Pulvers behufs quantitativer Analyse übermittlelt. Die mineralogische Untersuchung und qualitative Analyse hat Prof. v. Sandberger ausgeführt und die Resultate derselben in dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie u. s. w. 1889, Bd. II. p. 173 nebst einem Auszug der Resultate der quantitativen Analyse des Minerals, welche wir auf seine Veranlassung vorgenommen, ausführlich mitgetheilt. Bezüglich der Auffindung des Steines und seiner äusseren Beschaffenheit resp. der mineralogischen Eigenschaften verweisen wir im Wesentlichen auf jene Arbeit. Wir entnehmen derselben das Folgende:

Die Hauptmasse des Meteoriten, etwa 80 pCt., bilden zwei Silikate, ein durch Salzsäure zersetzbares, dessen mikroskopische Untersuchung schon auf ein olivinartiges Mineral hindeutet und ein gegenüber Salzsäure beständiges. Letzteres ist quarzhart, farblos, hat Andeutungen von rechtwinkliger Spaltbarkeit und enthält zum Unterschiede von ersterem Kalk, Thonerde und Alkalien, wonach Prof. v. Sandberger