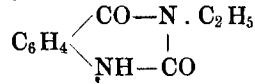


Die Elementaranalyse stimmte genau auf die erwartete Formel



I. 0.1412 g gaben 0.3274 g Kohlensäure und 0.0715 g Wasser.

II. 0.1543 g gaben 19.6 ccm Stickstoff bei 15.5° C. und 753.5 mm Druck gemessen.

Hieraus berechnen sich folgende Procentzahlen:

| Ber. für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂ | | Gefunden | |
|--|-------|----------|---------|
| | | I. | II. |
| C | 63.16 | 63.24 | — pCt. |
| H | 5.26 | 5.59 | — » |
| N | 14.74 | — | 14.95 » |

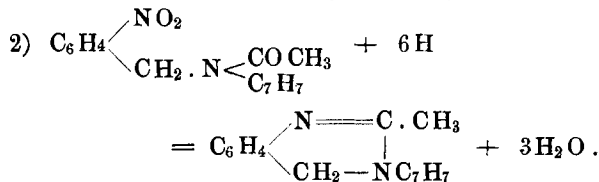
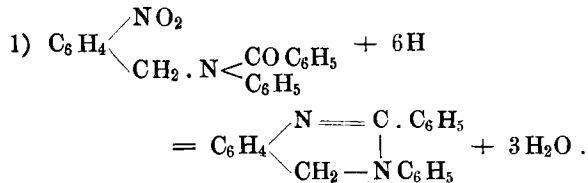
Der Körper kann somit als Phenäthylidiamiazin bezeichnet werden.

Upsala, Universitätslaboratorium, im Mai 1890.

343. H. G. Söderbaum und O. Widman: Ueber Phenyl- und *p*-Tolyl-*o*-benzylendiamin.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

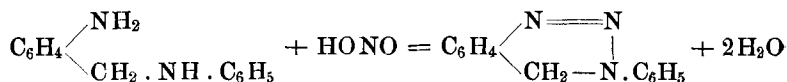
Vor einigen Jahren haben E. Lellmann und C. Stickel¹⁾ eine Untersuchung über das *o*-Nitrobenzylanilin und das *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin ausgeführt. Durch Einführen von Säureradicalen und nachherige Reduction mit Zinn und Salzsäure erhielten sie hierbei nach ihrer Angabe Condensationsderivate der Phenmiazinreihe nach folgenden Reactionsformeln:



¹⁾ Diese Berichte XIX, 1604 und »Ueber Nitrobenzylchloride und Benzylendiamine« von C. Stickel Inaug.-Dissert., Tübingen 1886.

Diese beiden Verbindungen, welche von den genannten Forschern nach der damals gebräuchlichen Nomenclatur »Phenylbenzylbenzenylamidin« und *p*-Tolylbenzyläthylenamidin benannt worden, boten in der That ein nicht geringes, theoretisches Interesse dar. Sie müssen als durch spontane Wasserabspaltung aus *o*-Amidobenzylbenzoylanilid und *o*-Amidobenzylacetyloluid gebildet angesehen werden. Bekanntlich hat Gabriel¹⁾ die Muttersubstanz dieser Basen, *o*-Amidobenzylamin, dargestellt, dasselbe acetylirt und ohne positiven Erfolg Versuche gemacht, eine solche innere Anhydridbildung zu bewirken, welche nach der Angabe Lellmann und Stickel's so äusserst leicht bei den Phenyl- und Tolylderivaten eintritt. Die Gegenwart der Phenyl- resp. Tolylgruppe würde somit in diesem Falle die wesentliche Veranlassung zur Bildung des sechsgliedrigen Kernes sein — eine Thatsache, welche möglicherweise geeignet sein könnte, die Frage nach der Lagerung der Atome im Raume zu beleuchten.

Anknüpfend an unsere Untersuchungen über Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols und an der Hand von Lellmann und Stickel's Beobachtungen stellten wir schon vor anderthalb Jahren die beiden Basen, *o*-Amidobenzylanilin und *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin dar und behandelten diese mit salpetriger Säure in der Hoffnung, auf diese Weise Phentriazinderivate zu erhalten z. B. nach folgender Reactionsformel:

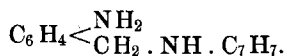


Unerwarteter Weise fanden wir indessen, dass eine Condensation hierbei nicht stattfindet, und noch auffallender war es uns, dass das von uns dargestellte *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin dieselben Eigenschaften zeigte wie die von den genannten Forschern beschriebene, condensirte Base: »*p*-Tolylbenzyläthylenamidin«. Dies veranlasste uns an der Richtigkeit der Lellmann und Stickel'schen Beobachtungen zu zweifeln, um so eher, als wir fanden, dass die fragliche Base leicht ein wohl krystallisirendes Diacetylderivat giebt. Wir haben es deshalb für nöthig gehalten, die citirte Untersuchung einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Wie wir im Folgenden zeigen werden, hat diese ergeben, dass keine Condensation unter den angegebenen Verhältnissen eintritt, dass überhaupt die Säurederivate des *o*-Amidobenzylanilins und *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidins ebensowenig eine Neigung zur Condensation zeigten wie das *o*-Acetamidobenzylamin Gabriel's, und dass das »Phenylbenzylbenzenylamidin« Lellmann und Stickel's nichts anderes ist als *o*-Amidobenzylbenzoylanilid:

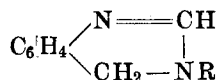


¹⁾ Diese Berichte XX, 2230.

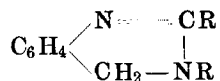
und ihr »*p*-Tolylbenzyläthenylamidin« nichts anderes als *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin:



Indessen ist, nachdem unsere Untersuchung in der Hauptsache schon fertig war, eine Abhandlung von C. Paal und M. Busch¹⁾ erschienen, welche zeigt, dass man unter gewissen Verhältnissen in der That Verbindungen von ähnlichem Typus erhalten kann, doch aber nicht dieselben Verbindungen, welche Lellmann und Stickel glaubten dargestellt zu haben. Jene Forscher erhielten nämlich bei der Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf die Natriumverbindungen formylierter aromatischer Basen, Derivate, welche bei der Reduction in Basen von der allgemeinen Formel:



glatt übergangen, während die Versuche, welche in analoger Weise zu Körpern von dem Typus:



führen würden, fehlschlügen. Paal und Busch führen als Vertreter für diesen Typus gerade die von Lellmann und Stickel beschriebenen Basen an. Solche sind also in der That noch nicht dargestellt worden.

Das Ausgangsmaterial dieser Untersuchung, *o*-Nitrobenzylanilin resp. *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin, haben wir auf ungefähr dieselbe Weise wie Lellmann und Stickel dargestellt. Jedoch haben wir immer 4 statt 2 Moleküle Base angewendet, was den Vortheil hat, dass kein Dibenzylaminderivat gebildet wird. Die Eigenschaften der von uns dargestellten Präparate stimmten mit den von Lellmann und Stickel angegebenen, überein.

Da wir zuerst und deshalb etwas ausführlicher die Tolylderivate studirt haben, dürfte es angemessen sein, auch in der Beschreibung diese den Phenylverbindungen vorgehen zu lassen.

o-Amidobenzyl-*p*-toluidin,



1 Theil *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin wurde in Eisessig gelöst und mit 2 Theilen Zinkstaub nach und nach und so langsam versetzt, dass die Temperatur nicht 30° überschritt. Die Lösung wurde übrigens

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2683.

dann und wann mit Wasser verdünnt. Sobald die ganze Menge Zink eingeführt worden war, hatte sich die vorher gelbe Lösung entfärbt. Sie wurde dann mit concentrirter Natronlauge versetzt, um die Essigsäure grösstentheils abgestumpft worden war. Hierbei fiel die Base farblos und krystallinisch aus. Sie wurde zunächst aus Ligroinbenzol und dann aus Alkohol krystallisirt.

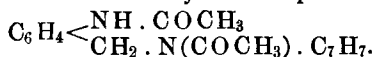
Die Verbindung ist in Benzol, Chloroform und Alkohol leicht, in Ligroin so gut wie nicht löslich. In reinem Zustande krystallisirt sie wohl aus Alkohol in dünnen, vierseitigen Blättern oder Tafeln, aus Ligroinbenzol in schief abgeschnittenen, platten Nadeln und schmilzt bei 80,5°.

0.1567 g gab 0.1115 g Wasser und 0.4568 g Kohlensäure.

0.2124 g gab bei 750 mm und 18° 24.8 ccm trocknen Stickstoff.

| | Ber. für C ₁₄ H ₁₆ N ₂ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 79.24 | 79.45 pCt. |
| H | 7.55 | 7.90 » |
| N | 13.21 | 13.56 » |

Acetamidobenzylacet-*p*-toluid,



Kocht man diese Base mit einem grossen Ueberschuss an Essigsäureanhydrid, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung ein Körper in schönen, farblosen, schief abgeschnittenen Tafeln aus, der bei 185 — 186° schmilzt und sich nach Umkrystallisation aus heissem Alkohol, worin schwer löslich, ganz rein erweist. Auch in Aether ist der Körper schwer löslich.

I. 0.1861 g gab 0.1179 g Wasser und 0.493 g Kohlensäure.

II. 0.1918 g gab 0.12 g Wasser und 0.5096 g Kohlensäure.

III. 0.1917 g gab bei 746 mm und 16° 15.5 ccm Stickstoff.

| | Ber. für C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ | Gefunden | | |
|---|--|----------|-------|--------|
| | | I. | II. | III. |
| C | 72.97 | 72.24 | 72.46 | — pCt. |
| H | 6.76 | 7.04 | 6.93 | — » |
| N | 9.46 | — | — | 9.40 » |

Behandelt man die freie Base mit nur einem Moleküle Essigsäureanhydrid in der Absicht, ein Monoacetylderivat zu bekommen, so entsteht dasselbe Diacetylderivat, während die Base zum Theil unangegriffen bleibt.

Schon die Thatsache, dass *o*-Amidobenzyltoluidin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat und nicht eine condensirte Base ergibt, nebst der von uns gemachten Beobachtung, dass diese Diacetylverbindung auch nicht beim Erhitzen mit Salzsäure in eine solche Verbindung übergeht, macht es in höchstem Grade unwahrscheinlich, dass Lellmann und Stickel wirklich einen Körper von der von

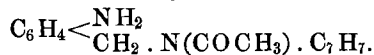
ihnen angegebenen Zusammensetzung unter den Händen gehabt haben. Wir haben uns indessen damit nicht begnügt, sondern haben, soweit uns dies möglich war, ihre Versuche nachgemacht.

Wir stellten also das Acetylderivat des *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidins dar und können die Angaben über diesen Körper bestätigen. Bei der Darstellung ist es jedoch ganz unnöthig, die Mischung von der Nitroverbindung und dem Essigsäureanhydrid im Rohr auf 130° zu erhitzen, wie Lellmann und Stickel vorschreiben, sondern es genügt die Mischung eine Zeit zu kochen. Die Verbindung lässt sich zuweilen nur mit grösster Schwierigkeit in feste Form bringen.

Durch die Reduction dieser Verbindung erhielten die genannten Forscher ihre condensirte Base. Als Reductionsmittel wandten sie Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung an. Wir haben öfters diesen Versuch wiederholt, stets aber ein sehr unreines Product in geringer Ausbeute erhalten. Es war sehr schwierig in feste Form zu bringen und wurde nie in für ein genaues Studium hinlänglichen Mengen erhalten. Ungefähr dasselbe scheint übrigens auch Lellmann und Stickel geschehen zu sein, aus dem Umstande zu schliessen, dass sie keine Salze oder andere Derivate von ihrer Base dargestellt haben und für die Analyse nur 0.1239 g Substanz¹⁾ zur Verfügung hatten. Dieses geringe Analysenmaterial kann auch einigermaassen erklären, wie sie die analytischen Daten erhalten konnten, welche sie in der Deutung von der Zusammensetzung des Körpers irre geführt haben.

In der That ist Kochen mit Zinn und Salzsäure in diesem Falle ein ganz unangemessenes Reducionsverfahren. Die Wirkung des Mittels ist nämlich von zweifacher Art. Theils wirkt es reducierend auf die Nitrogruppe, theils verseifend auf die Acetamidogruppe ein. Infolge dessen war auch der Körper, welchen Lellmann und Stickel erhielten, nichts anders als (vielleicht etwas unreines) *o*-Amidobenzyltoluidin. Wählt man nämlich ein passendes Reducionsmittel und führt die Reaction mit vieler Vorsicht aus, so erhält man so gut wie glatt eine Monoacetylverbindung, welche nachher beim Kochen mit Salzsäure in die erwähnte Verbindung übergeht.

o-Amidobenzylacet-*p*-toluid,



3 g mit grösster Sorgfalt gereinigtes Nitrobenzylacetoluid löst man in 20 ccm Alkohol und versetzt mit 30 ccm gewöhnlicher Salzsäure. Die Lösung kühlt man wohl ab und führt in kleinen Portionen und sehr langsam 8 g Zinkstaub ein, so dass die Temperatur nie 15

¹⁾ Siehe Stickel's Dissertation.

bis 20° überschreitet. Nach 2 Stunden filtrirt man die Lösung, übersättigt das ganz farblose Filtrat mit Natronlauge und schüttelt es wiederholt mit Chloroform aus. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium wird das Chloroform abdestillirt und dabei bleibt ein gelbliches, in der Kälte farbloses Oel zurück, das binnen 12 Stunden zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dieses Product, das etwa 2.4 g wiegt, wird durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt, woraus es in prachtvollen, farblosen, mehrflächigen, rhomboëdergleichen Krystallen anschiesst. Der Schmelzpunkt liegt bei 99°. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol und in warmem Alkohol, weniger leicht in Ligroin.

Um die Verbindung in krystallisirtem Zustande zu bekommen, scheint es von grösstem Gewicht zu sein, bei der Reduction ganz reine, mehrmals umkrystallisirte Nitroverbindung anzuwenden.

0.1733 g gab 0.114 g Wasser und 0.4799 g Kohlensäure.

0.1822 g gab bei 764 mm und 14° 16.8 ccm Stickstoff.

| | Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O$ | Gefunden |
|---|-----------------------------|------------|
| C | 75.59 | 75.52 pCt. |
| H | 7.09 | 7.27 » |
| N | 11.02 | 11.06 » |

Verseifen mit Chlorwasserstoffsäure. 1 g Monoacetylverbindung wurde mit etwa der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure 1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Die gelbliche Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge übersättigt. Hierbei fiel ein Oel aus, welches bald erstarrte. Der Körper wurde dann aus Alkohol krystallisirt und trat dabei in vierseitigen, schief abgeschnittenen Blättern oder Tafeln auf, welche constant bei 80.5° schmolzen. Dies nebst den Analysenresultaten erweist, dass das Product nichts anderes als *o*-Amidobenzyl-*p*-toluidin (siehe oben) ist.

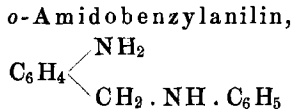
0.1448 g gab 0.0995 g Wasser und 0.4193 g Kohlensäure.

0.1842 g gab bei 757 mm und 15.5° 20.7 ccm Stickstoff.

| | Berechnet | | Gefunden |
|--------------|---|--------------|--|
| für C_6H_4 | $\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ CH_2.NH.C_7H_7 \end{array} \right.$ | für C_6H_4 | $\left\{ \begin{array}{l} N=C.CH_3 \\ CH_2-N.C_7H_7 \end{array} \right.$ |
| C | 79.24 | 81.36 | 78.97 pCt. |
| H | 7.55 | 6.78 | 7.63 » |
| N | 13.21 | 11.86 | 13.29 » |

Bei den Phenylderivaten haben Lellmann und Stickel auffallender Weise nicht die Acetyl- sondern die Benzoylverbindungen studirt. Auf Grund unserer Beobachtungen bei den Tolylderivaten glaubten wir zuerst, dass ihr »Phenylbenzylbenzenylamidin« mit

dem *o*-Amidobenzylanilin identisch wäre. Wir stellten darum diese Base dar:



5 g *o*-Nitrobenzylchlorid wurden mit 20 g Anilin $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt. Die Reaktionsmasse, welche beim Erkalten erstarrte, wurde mit Essigsäure behandelt, wobei ein schweres, braunes Oel ungelöst blieb. Dieses wurde separirt und in chlorwasserstoffsäures Salz übergeführt, welches durch Umkrystallisation aus kochendem Eisessig gereinigt wurde. Hieraus schießt das Salz in langen, feinen, weissen Nadeln an, während die Mutterlauge stark violettgefärbt ist. Das Hydrochlorat wurde dann in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub reducirt, wie oben bei dem Amidobenzyltoluidin beschrieben ist.

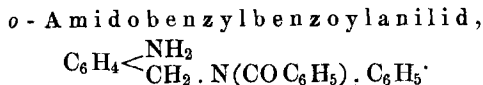
Die Verbindung wurde aus Alkohol oder Benzol krystallisirt und schied sich dabei in farblosen, platten Nadeln oder Prismen ab, welche constant bei $81-82^\circ$ schmolzen.

0.2124 g gab 0.1404 g Wasser und 0.614 g Kohlensäure.

0.1771 g gab bei 747 mm und 13° 21.6 ccm Stickstoff.

| | Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 78.79 | 78.81 pCt. |
| H | 7.07 | 7.34 » |
| N | 14.14 | 14.10 » |

Da somit diese Base bei $81-82^\circ$ schmilzt und die Lellmann-Stickel'sche erst bei 114.5° , so können sie nicht identisch sein. Wir haben deshalb, Lellmann und Stickel folgend, das *o*-Nitrobenzylbenzoylanilid dargestellt und dasselbe reducirt. Aus den oben angeführten Gründen haben wir indessen auch hier ein anderes Reductionsverfahren gewählt als das von Lellmann und Stickel angewendete: Kochen mit Zinn und Salzsäure in Eisessiglösung. Wir reducirten die Nitroverbindung mit Zink und Essigsäure und erhielten so leicht



Die Reduction wurde in oben beschriebener Weise ausgeführt. Das Product, welches leicht erstarrte, krystallisirte aus Alkohol in platten, kurzen, vierseitigen Nadeln, welche schon nach der ersten Krystallisation bei 115° schmolzen.

I. 0.1635 g gab 0.0906 g Wasser und 0.4742 g Kohlensäure.

0.214 g gab bei 764.5 mm und 15° 16.7 ccm Stickstoff.

II. 0.175 g gab 0.0983 g Wasser und 0.508 g Kohlensäure.

0.2047 g gab bei 744 mm und 13.5° 16.4 ccm Stickstoff.

| | | Berechnet | | | |
|-----------------------------------|--|-----------------------------------|---|--|--|
| für C ₆ H ₄ | $\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{CO C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | für C ₆ H ₄ | $\begin{array}{l} \text{N}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | | |
| C | 79.47 | | 84.51 pCt. | | |
| H | 5.96 | | 5.63 » | | |
| N | 9.27 | | 9.86 » | | |
| Gefunden | | | | | |
| | I. | II. | | | |
| C | 79.08 | 79.14 pCt. | | | |
| H | 6.11 | 6.22 » | | | |
| N | 9.34 | 9.37 » | | | |

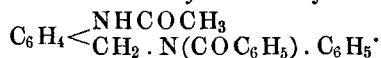
Da Lellmann und Stickel ihr »Phenylbenzylbenzenylamidin« als feine, weisse, bei 114.5⁰ schmelzende Nadeln beschrieben haben, so erhellt es, dass dieses in der That mit der eben beschriebenen Verbindung identisch ist. Dass diese Chemiker bei der Analyse 84.2 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff erhalten konnten, kann einigermaassen dadurch erklärt werden, dass sie als Analysenmaterial nur 0.1044 g angewendet haben. Freilich haben sie auch ein Hydrochlorat dargestellt und analysirt, da aber die analysirte Substanz hierbei noch geringer, nur 0.046 g wog, kann man der Analyse gar keine Beweiskraft beimessen, zumal da das Resultat viel besser mit der uncondensirten als mit der condensirten Formel stimmt.

| | | Berechnet | |
|-----------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| für C ₆ H ₄ | $\begin{array}{l} \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CO C}_6\text{H}_5) \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | für C ₆ H ₄ | $\begin{array}{l} \text{N}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2-\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl}$ |
| Cl | 10.46 | | 11.05 pCt. |
| Gefunden (L. u. St.) | | | |
| Cl | 10.5 pCt. | | |

Offenbar wird diese Benzoylverbindung weit schwieriger als die entsprechende Acetylverbindung der Tolybase verseift. Bei dem Kochen mit rauchender Salzsäure erleidet sie jedoch Zersetzung auch in anderer Weise, indem ein missgefärbtes, in Säuren und Alkalien schwer lösliches Harz ausfällt.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid tritt auch nicht Wasserabspaltung ein, sondern in gewöhnlicher Weise entsteht

Acetamidobenzylbenzoylanilid,



Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol, worin sie in der Wärme leicht löslich ist, in kleinen, farblosen, mehrflächigen Krystallen, welche bei 164—165⁰ schmelzen.

0.219 g gab bei 748 mm und 13.5° 15.3 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_2$

Gefunden

N 8.14

8.22 pCt.

Uebrigens haben wir auch einen anderen Versuch gemacht, um die erstrebte Condensation hervorzurufen. Wir haben nämlich das Amidobenzylanilin mit Acetylchlorid in berechneter Menge behandelt. Als diese Körper mit einander gemischt wurden, wurde schon in der Kälte ein fast farbloses, zähflüssiges Oel gebildet. Dieses Oel erwärmten wir eine Zeit mit Chlorwasserstoffsäure. Aus der Lösung schied sich nach einiger Zeit ein Hydrochlorat in schönen Prismen ab. Bei der Neutralisation mit Kalilauge fiel ein farbloses Oel aus, das bald krystallinisch erstarrte. Es war aber mit dem Ausgangsmaterial identisch.

Upsala. Universitätslaboratorium, im Mai 1890.

344. Georg Noah: Ueber Derivate des Diäthylsulfoharnstoffs

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXXIII.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von Jodalkylen auf Diphenylsulfoharnstoff hat Will¹⁾ jodwasserstoffsäure Salze von Basen erhalten, in welchen die Alkylgruppe an Schwefel gebunden ist. Später sind von Will und Bielschowsky²⁾ ähnliche Versuche mit demselben Erfolge in der Tolyreihe angestellt worden, und Reimarus³⁾ hat bewiesen, dass die Einwirkung der Jodalkyle auf Dibenzylsulfoharnstoff in analoger Weise verläuft.

Da derartige Versuche bisher nur in der aromatischen Reihe angestellt worden sind, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. von Hofmann Untersuchungen in der aliphatischen Reihe und zwar mit Diäthylsulfoharnstoff angestellt. Die Ergebnisse derselben sind folgende:

Methyljodid und Diäthylsulfoharnstoff.

12 g Methyljodid werden mit 10 g Diäthylsulfoharnstoff zusammengebracht; es tritt alsbald eine lebhafte Reaction ein, wonach eine hellgelbe Flüssigkeit entsteht. Nach ca. 15—20 Minuten erstarrt

¹⁾ Will, Diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

²⁾ Will und Bielschowsky, Diese Berichte XV, 1309.

³⁾ Reimarus, Diese Berichte XIX, 2348.