

fasst dafür aber verschiedene anders constituirte Körper, Ketone etc. (s. o.).

Es scheint mir, als sei die Diazoreaction der Aldehyde und Ketone auch für die Constitutionsfrage der Orthoazofarbstoffe von Bedeutung, denn die Aehnlichkeit des Acetonfarbstoffs (und ebenso des wahrscheinlich ganz analog construirten »Benzolazoacetons«<sup>1)</sup> mit dem Benzolazo- $\beta$ -naphtol, das wir des Vergleichs halber dargestellt haben, ist unverkennbar. Ich bin der Ansicht, für welche auch die neuesten<sup>2)</sup>, wichtigen Versuche H. Goldschmidt's sprechen, dass  $\beta$ -Naphtol — ebenso wie andere Phenole mit besetztem Parapunkt — Diazoverbindungen gegenüber nicht anders wie Aceton, d. h. so, als ob es die Atomgruppe (CO—CH<sub>2</sub>) enthält<sup>3)</sup>, reagirt. Die Phenol-Orthoazofarbstoffe wären darnach Hydrazone von Ketonen.

Der Acetonfarbstoff wird in nächster Zeit Gegenstand gründlicherer Bearbeitung sein; auch soll versucht werden, in anderen Fällen die der Farbreaction zu Grunde liegenden Substanzen zu isoliren.

#### 454. Heinrich Goldschmidt und Hermann Stöcker: Die Homologen des Benzhydrylamins.

(Eingegangen am 14. August.)

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche sind in der Absicht ausgeführt worden, den Einfluss zu untersuchen, welchen die an verschiedenen Stellen erfolgte Substitution in aromatischen Verbindungen auf die optische Activität ausübt. In den Homologen des Benzhydrylamins, den Homobenzhydrylaminen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_2 \cdot \text{N H}_2$ , ist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Wenn man die Homobenzhydrylamine der Ortho-, Meta- und Parareihe darstellen und in ihre activen Modification spalten könnte, so liesse sich feststellen, in wie weit die verschiedene Position der Methylgruppe am Benzolring die optische Activität beeinflusst.

Dieses Ziel ist bis jetzt nicht erreicht worden. Die Homologen des Benzhydrylamins liessen sich zwar leicht gewinnen, die Spaltung der Basen aber, die wir mittelst der Weinsäuremethode vornehmen

<sup>1)</sup> Welches, wie ich hoffe, auch aus Aceton zu erhalten sein wird.

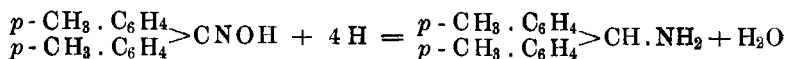
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 2300.

<sup>3)</sup> Bezüglich dieser Pseudoform der Naphtole vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 257, 1 etc.

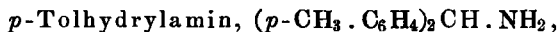
wollten, ist uns nicht geglückt. Da wir in Folge des Eintrittes des Einen von uns in die Technik die Arbeit im Herbst 1890 abbrechen mussten und eine Fortsetzung derselben noch nicht möglich war, so seien dië bis zu erwähntem Zeitpunkt erhaltenen Resultate hier mitgetheilt. Dargestellt wurden die drei isomeren Homobenzhydrylamine, sowie auch das *p*-Tolhydrylamin, dessen Beschreibung wir voransetzen wollen.

### 1. *p*-Tolhydrylamin und seine Derivate.

Die Darstellung des *p*-Tolhydrylamins erfolgte nach der von dem Einen von uns<sup>1)</sup> beschriebenen Methode für Gewinnung primärer Amine. Sowie sich das Benzhydrylamin aus Benzophenoxim durch Reduction erhalten lässt, so ist das *p*-Tolhydrylamin aus dem *p*-Ditolyketoxim darstellbar:



Das *p*-Ditolyketoxim<sup>2)</sup> (5 g) wurde in alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von ca. 60° mit 2½procentigem Natriumamalgame (105 g) und Essigsäure behandelt. Nach Vollendung der Reduction wurde die Reactionsmasse in Wasser gegossen und nach Zusatz von Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine weisse Krystallmasse zurück. Diese erwies sich als ein Gemenge von zwei Körpern; von denen der eine in heissem Ligoïn leicht löslich, der andere hingegen unlöslich war. Der lösliche Bestandtheil, das



krystallisirte aus der Ligoïnlösung in schönen, durchsichtigen Tafeln vom Schmp. 93°. Er war in Aether, Alkohol und heissem Ligoïn leicht löslich. Die Analyse bestätigte das Vorliegen der oben genannten Base.

I. 0.1264 g Substanz gaben 0.3939 g Kohlensäure und 0.0926 g Wasser.

II. 0.110 g Substanz gaben 7.1 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 723 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N
	I.	II.	
C	84.99	—	85.30 pCt.
H	8.14	—	8.06 »
N	—	6.93	6.63 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 3233.

<sup>2)</sup> H. Goldschmidt, diese Berichte XXIII, 2747.

Salzsaures *p*-Tolhydrylamin,  $(p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2, \text{HCl}$ .

Das salzsaure Salz schied sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die Ligroinlösung der Base als weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin es in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, wurde es in weissen Nadeln erhalten, welche sich bei 200° zu bräunen begannen und bei 235° geschmolzen waren. Die Zusammensetzung wurde durch eine Titration mit Silbernitrat (nach Mohr) festgestellt.

0.1278 g Substanz brauchten 5.2 ccm Zehntelnormalsilberlösung.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}, \text{HCl}$
Cl	14.44	14.34 pCt.

Acetyl-*p*-tolhydrylamin,  $(p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHNH} \cdot \text{COCH}_3$ , entsteht leicht beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid. Aus Weingeist umkrystallisirt, bildet es feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 159°.

I. 0.1672 g Substanz gaben 0.4881 g Kohlensäure und 0.1092 g Wasser.

II. 0.1086 g Substanz gaben 5.8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 725 mm Druck.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}$
	I.	II.	
C	79.62	—	80.63 pCt.
H	7.26	—	7.50 »
N	—	5.81	5.63 »

*p*-Tolhydrylharnstoff,  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 p) \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ .

Wird zur heissen wässerigen Lösung des salzsauren Salzes eine Lösung von cyansaurem Kali zugesetzt, so scheidet sich der Harnstoff als weisser Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird er in feinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 152° erhalten.

Was die in Ligroin unlösliche Verbindung anbelangt, welche neben *p*-Tolhydrylamin bei der Reduction des *p*-Ditolylketoxims entsteht, so wurde dieselbe durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 160° erhalten. Sie erwies sich durch ihre Eigenschaften und die Analyse als identisch mit dem *p*-Toluid der *p*-Toluylsäure,  $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 p$ , das der eine von uns schon früher<sup>1)</sup> durch Umlagerung des Ketoxims mit concentrirter Schwefelsäure erhalten hat.

0.190 g Substanz gaben 11.6 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 717 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$
N	6.48	6.22 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2747.

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 200° zerfiel die Verbindung, obiger Formel entsprechend, in *p*-Toluidin und *p*-Toluylsäure.

Das Auftreten dieses Körpers ist jedenfalls so zu erklären, dass das *p*-Tolylketoxim bei der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure nur zum Theil in das entsprechende Amin verwandelt wird, während ein anderer Theil die Beckmann'sche Umlagerung erleidet. Es ist dies, wie aus dem weiter unten Mitgetheilten hervorgeht, ein Verhalten, das sämmtliche rein aromatische Ketoxime zeigen. Diese Umlagerung, die, wie wir gefunden haben, auch dann auftritt, wenn die Reduction in der Kälte vorgenommen wird, kann nicht durch die geringe Menge Essigsäure, die bei der Reaction vorhanden ist, bewirkt werden. Auch das hierbei entstehende Natriumacetat kann kaum die Ursache sein. Vielleicht liegt hier ein Analogon der von Skrap<sup>1)</sup> mitgetheilten Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure durch einen in der Lösung ersterer Säure verlaufenden chemischen Process vor. Ein Theil des Oxims ginge also durch die gleichzeitig verlaufende Reduction eines andern Theiles desselben zu *p*-Tolhydrilamin in das isomere *p*-Toluylsäure-*p*-toluid über. Diese Vermuthung soll experimentell geprüft werden.

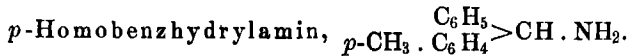
## 2. *p*-Homobenzhydrilamin und seine Derivate.

Das *p*-Homobenzhydrilamin wurde durch Reduction des *p*-Tolylphenylketoxims,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} = \text{NOH}$ , bereitet. Hierzu wurde zunächst das Rohproduct der Einwirkung von Hydroxylamin auf *p*-Tolylphenylketon angewandt, das nach Hantzsch<sup>2)</sup> ein Gemenge von zwei stereochemisch isomeren Ketoximen ist. Die Reduction wurde in üblicher Weise in alkoholischer Lösung mit 2½ procentigem Natriumamalgam und Essigsäure vollzogen (110 g Amalgam auf 5 g Oxim). Die in Wasser gegossene Reactionsmasse wurde zunächst mit Salzsäure versetzt und dann mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung wurde eine weisse Krystallmasse gewonnen. Durch vielfaches Umkrystallisiren konnte daraus das bei 140° schmelzende Anilid der *p*-Toluylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , *p*, isolirt werden. Demnach hat auch bei dieser Reduction ein Theil des Oxims die Beckmann'sche Umlagerung erlitten.

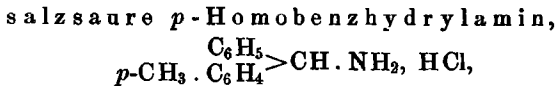
Die mit Aether extrahirte saure Flüssigkeit wurde stark alkalisch gemacht und neuerdings mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Potasche getrocknet. Nach dem Abtreiben des Aethers blieb ein Oel von schwach basischem Geruch zurück, das

<sup>1)</sup> Monatshefte XI, 107.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 2322.



Der Körper siedet bei 296° (Barometerstand 723 mm). Er war nicht zum Erstarren zu bringen und in Wasser schwer löslich. An der Luft zog die Base Kohlensäure an. Zur Feststellung der Zusammensetzung wurde das



analysirt. Dieses wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base, sowie durch Lösen derselben in heisser Salzsäure dargestellt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde es in quadratischen Prismen vom Schmp. 252° erhalten. Es ist in Wasser weit löslicher, als das salzsaure *p*-Tolhydrylamin.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

- I. 0.1407 g Substanz gaben 0.372 g Kohlensäure und 0.0892 g Wasser.
- II. 0.1847 g Substanz gaben 10.3 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 717 mm Druck.
- III. 0.1614 g Substanz brauchten 6.8 ccm Zehntelnormal-Silberlösung (Titration nach Mohr).
- IV. 0.1301 g Substanz brauchten 5.5 ccm Zehntelnormal-Silberlösung (Titration nach Mohr).

	Gefunden				Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN
	I.	II.	III.	IV.	
C.	72.10	—	—	—	71.95 pCt.
H	7.04	—	—	—	6.85 >
N	—	6.02	—	—	5.99 >
Cl	—	—	14.95	15.01	15.20 >

Salzsaures *p*-Homobenzhydrylamin-Platinchlorid,  
(C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ClN)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O,

fällt beim Versetzen der concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es schmilzt bei 119° und ist in Wasser wenig, in Alkohol leichter löslich.

0.1565 g verloren beim Trocknen bei 105° 0.0064 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für (C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> + 2 H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O	4.09	4.29 pCt.

0.1501 g des entwässerten Salzes gaben 0.0361 g Platin.

	Gefunden	Ber. für (C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
Pt.	24.05	24.19 pCt.

Acetyl-*p*-homobenzhydrilamin,  $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 > \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ .

Das Acetylderivat, das durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid erhalten wird, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln vom Schmp. 131°.

0.1045 g Substanz gaben 5.8 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 725 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$
N	11.62 5.59	11.67 5.86 pCt.

*p*-Homobenzhydrilharnstoff,  $p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 > \text{CHNH} \cdot \text{CONH}_2$ .

Scheidet sich beim Versetzen einer heissen, concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Kaliumcyanat nach kurzer Zeit als weisser Niederschlag aus. Der Körper wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Er bildet weisse Nadeln vom Schmp. 158°.

0.1379 g Substanz gaben 14.8 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$
N	11.62	11.67 pCt.

*p*-Homobenzhydrilthioharnstoff,

$p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 > \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ .

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes wurde mit der theoretischen Menge Rhodankalium versetzt und die Mischung zur Trockne eingedampft. Der entstandene Thioharnstoff wurde der Masse durch Extraction mit absolutem Alkohol entzogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein Oel, das mit der Zeit zu drusenförmig angeordneten, schwach röthlich gefärbten Nadeln erstarrte. Durch Waschen mit Aether, worin der Thioharnstoff unlöslich ist, wurden sie farblos. Schmp. 100—101°.

I. 0.1441 g Substanz gaben 14.6 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 718.5 mm Druck.

II. 0.1212 g Substanz gaben 0.1144 g Baryumsulfat.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$
N	10.83	—	10.93 pCt.
S	—	12.94	12.50 »

*p*-Homobenzhydrilphenylharnstoff,

$p\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Wird zu einer ätherischen Lösung der Base die berechnete Menge Phenylcyanat zugesetzt, so findet eine heftige Reaction statt. Die ent-

standene Substanz wird durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gereinigt. Der *p*-Homobenzhydrylphenylharnstoff bildet kleine weisse Nadelchen, welche bei 206° schmelzen.

0.1541 g Substanz gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 719 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{20}N_2O$
N	8.83	8.86 pCt.

### Versuche zur Spaltung des *p*-Homobenzhydrylamins in seine optisch activen Componenten.

Das *p*-Homobenzhydrylamin, wie es durch Reduction des Ketoxims erhalten war, zeigte keine optische Activität. Eine möglichst concentrirte wässrige Lösung des salzsauren Salzes wurde im Wildschen Polaristrobometer untersucht; sie erwies sich als inactiv. Man hat demnach anzunehmen, dass, wie nach Analogie zahlreicher anderer Synthesen von Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu erwarten war, ein Gemenge der beiden activen Modificationen vorlag. Um eine Zerlegung desselben zu bewerkstelligen, versuchten wir, die Weinsäuremethode anzuwenden. Es schien möglich, dass die rechtsweinsauren Salze der beiden *p*-Homobenzhydrylamine sich beim Auskrystallisiren verschieden verhalten und so eine Trennung gestatten würden, wie dies z. B. Ladenburg<sup>1)</sup> beim synthetischen Coniin und Bamberger<sup>2)</sup> beim ac. 1.5-Tetrahydronaphtylendiamin gelungen ist.

Zunächst wurde das saure rechtsweinsaure Salz,  $C_{14}H_{15}N$ ,  $C_4H_6O_6$ , dargestellt. Zu einer concentrirten Lösung von Weinsäure wurde die der obigen Formel entsprechende Menge von *p*-Homobenzhydrylamin zugesetzt. Sofort schied sich ein aus kleinen, weissen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 157°. Die Analyse bestätigte, dass wirklich das Bitartrat vorlag.

I. 0.1528 g Substanz gaben 0.3512 g Kohlensäure und 0.0924 g Wasser.

II. 0.1829 g Substanz gaben 7.9 ccm feuchten Stickstoff bei 25.5° und 717 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{14}H_{15}N$ , $C_4H_6O_6$
C	62.68	—	62.25 pCt.
H	6.71	—	6.05 >
N	—	4.45	4.04 >

Da das Gewicht des erhaltenen Niederschlags ungefähr der Hälfte der theoretischen Menge entsprach, schien es möglich, dass eine Spaltung der Base in die beiden Componenten erfolgt war. Daher wurde das Salz durch Alkali zerlegt und die in Freiheit gesetzte Base in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2582.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 291.

das salzsaure Salz verwandelt. Die concentrirte wässrige Lösung erwies sich als völlig inactiv.

Nun wurde *p*-Homobenzhydrylamin (1 Mol.) in eine sehr verdünnte Lösung von Weinsäure (1 Mol.) eingetragen. Die Lösung blieb klar und wurde im Vacuum langsam eingedunstet. Zu verschiedenen Malen wurden Krystalle von weinsaurem Coniïn eingestreut; doch erfolgte hierdurch keine Anregung zur Krystallisation. Nach längerem Stehen begannen sich endlich lange, weisse Nadeln auszuscheiden, die sich durch den Schmelzpunkt  $157^{\circ}$  als das Bitartrat zu erkennen gaben. Als das aus denselben bereitete salzsaure Salz im Polaristrobometer untersucht wurde, erwies es sich wieder inactiv.

Darauf versuchten wir, das neutrale rechtsweinsaure *p*-Homobenzhydrylamin zu bereiten. Die der Formel  $(C_{14}H_{15}N)_2C_4H_6O_6$  entsprechenden Mengen von Base und Weinsäure wurden in viel Wasser gelöst vereinigt. Die Lösung schied nach längerem Stehen lange Nadeln ab, die sich als saures rechtsweinsaures *p*-Homobenzhydrylamin zu erkennen geben. Das neutrale Salz scheint demnach in verdünnten Lösungen nicht existenzfähig zu sein.

Als die zur Bildung des neutralen Salzes nothwendigen Mengen von Säure und Base in concentrirter Lösung vereinigt wurden, fiel ein aus weissen, mikroskopischen Nadelchen bestehender Niederschlag aus, der den Schmelzpunkt  $72-73^{\circ}$  besass. In diesem lag das neutrale Salz,  $(C_{14}H_{15}N)_2C_4H_6O_6$  vor.

0.1643 g Substanz gaben 0.4189 g Kohlensäure und 0.1054 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_{15}N)_2C_4H_6O_6$
C	69.54	70.58 pCt.
H	7.11	6.62 »

Das salzsaure Salz, das aus dieser Verbindung bereitet wurde, war wieder inactiv.

Ein weiterer Versuch, zu einem optisch activen *p*-Homobenzhydrylamin zu gelangen wurde in der Weise vorgenommen, dass an Stelle des rohen, zwei stereochemisch isomere Oxime enthaltenden Einwirkungsproductes von Hydroxylamin auf *p*-Tolylphenylketon reines  $\alpha$ -*p*-Tolylphenylketoxim vom Schmelzpunkt  $154^{\circ}$  der Reduction unterworfen wurde. Es schien immerhin möglich, dass man so zu einem einheitlichen, optisch activen Homobenzhydrylamin kommen konnte. Bei der Reduction entstanden wieder ein basisches und ein nichtbasisches Product. Letzteres erwies sich als reines *p*-Toluylsäureanilid, wie dies nach den Versuchen von Hantzsch über die Beckmann'sche Umlagerung isomerer Ketoxime nicht anders zu erwarten war.

Die bei der Reduction des  $\alpha$ -*p*-Tolylphenylketoxims entstandene Base erwies sich als identisch mit dem *p*-Homobenzhydrylamin. Die Lösung des salzsauren Salzes war optisch inactiv. Somit war auch auf diesem Wege ein Gemenge der beiden activen Modificationen ent-



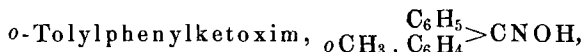
standen. Dies stimmt mit den Resultaten der gleichzeitig ausgeführten Untersuchung von F. Kraft<sup>1)</sup> überein, der bei der Reduction der beiden stereochemisch isomeren Benzilmonooxime zu ein und demselben inactiven Diphenyloxäthylamin,  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$  gelangte.

Die Versuche zur Spaltung des *p*-Homobenzhydrilamins sollen im nächsten Semester wieder aufgenommen werden. Ebenso sollen auch das *o*- und *m*-Homobenzhydrilamin in dieser Richtung untersucht werden.

### 3. *o*-Homobenzhydrilamin und Derivate.

Das zur Gewinnung dieser Base nothwendige *o*-Tolylphenylketon wurde aus Benzol und *o*-Toluylsäurechlorid (aus *o*-Toluidin bereitet) mittelst Chloraluminium gewonnen. Hierbei bedienen wir uns der Vorschrift, welche Elbs<sup>2)</sup> für die Bereitung aromatischer Ketone giebt. Das so erhaltene Keton war ein Oel, das bei einem Barometerstand von 722 mm den constanten Siedepunkt 295<sup>0</sup> besass. Ador und Rilliet<sup>3)</sup> fanden den Siedepunkt dieser Verbindung bei 315—316<sup>0</sup> (Thermometer ganz im Dampf).

Aus dem Keton wurde durch Erwärmen mit einer stark alkalischen Hydroxylaminlösung das



gewonnen. Das rohe Oxim schmolz bei 77<sup>0</sup>. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden feine, weisse Nadeln erhalten, welche bei 95<sup>0</sup> zu sintern begannen und bei 98<sup>0</sup> geschmolzen waren. Offenbar lag noch kein einheitlicher Körper vor, sondern eine Mischung zweier stereochemisch isomerer Oxime. Dafür sprach auch das Verhalten der Substanz bei der Reduction. Eine Isolirung der beiden Isomeren haben wir nicht versucht, da eine solche für unsere Zwecke nicht nothwendig war. Jedenfalls enthielt die von uns dargestellte Substanz nichts anderes, als die beiden *o*-Tolylphenylketoxime, wie aus der Analyse hervorging.

0.1606 g Substanz gaben 10.1 ccm feuchten Stickstoff bei 24<sup>0</sup> und 723 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$
N	6.69	6.63 pCt.

Die Reduction des Oxims wurde in der gewöhnlichen Art und Weise in alkoholischer Lösung mit 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> proc. Natriumamalgam und Essigsäure ausgeführt. Auch hier war neben dem Amin ein nichtba-

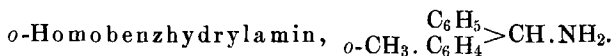
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2784.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 33, [2] 180.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 2301.

sisches Product entstanden, dass durch Extraction der mit Salzsäure versetzten Reactionsmasse mit Aether isolirt wurde. So wurde eine weisse Krystallmasse erhalten, die im rohen Zustand bei  $79^{\circ}$  schmolz. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt auf  $97^{\circ}$  gebracht. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $200^{\circ}$  zerfiel der Körper in *o*-Toluylsäure (beobachteter Schmelzpunkt  $99^{\circ}$ ) und Anilin, das aber noch *o*-Toluidin zu enthalten schien. Demnach lag wohl nicht ganz reines Anilid der *o*-Toluylsäure,  $o\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , vor.

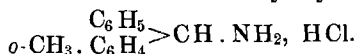
Das basische Reductionsproduct war das



Dieser Körper wurde als ein farbloses Oel vom Siedepunkt  $299^{\circ}$  (Barometerstand 721 mm) erhalten. Die Base zog Kohlensäure aus der Luft an und war in Wasser etwas löslich.

Ihre Zusammensetzung wurde durch die Analyse des salzsauren Salzes festgestellt.

Salzsaures *o*-Homobenzhydrylamin,



Das Salz wurde durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure und Einengen der Lösung in kleinen, weissen, drusenförmig angeordneten Nadeln erhalten. Diese beginnen sich bei  $220^{\circ}$  zu bräunen und sind bei  $249^{\circ}$  vollständig geschmolzen. Der Körper ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Die Analyse gab folgende Resultate.

- I. 0.1274 g Substanz gaben 0.3306 g Kohlensäure und 0.0738 g Wasser.  
 II. 0.1782 g Substanz gaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei  $20^{\circ}$  und 724 mm Druck.  
 III. 0.1315 g Substanz brauchten 5.6 ccm Zehntelnormal-Silberlösung (Titration nach Volhard).

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NCl}$
	I.	II.	III.	
C	72.30	—	—	71.95 pCt.
H	6.58	—	—	6.85 »
N	—	5.86	—	5.99 »
Cl	—	—	15.11	15.20 »

Acetyl-*o*-homobenzhydrylamin,  $o\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CHNH}\cdot\text{COCH}_3$ .

Diese Verbindung entsteht bei kurzem Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid. Das aus Weingeist umkrystallisirte Product bildet kleine, weisse Säulen vom Schmelzpunkt  $124^{\circ}$ .

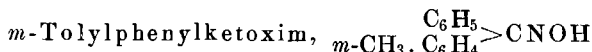
0.0857 g Substanz gaben 4.7 ccm feuchten Stickstoff bei  $21^{\circ}$  und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$
N	5.90	5.86 pCt.

4. *m*-Homobenzhydrylamin und Derivate.

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieser Base diente das *m*-Tolylphenylketon, das wir nach der Vorschrift von Elbs für Gewinnung aromatischer Ketone durch Condensation *m*-Toluylsäurechlorid (aus *m*-Xylol) und Benzol mittelst Chloraluminium bereiteten. Der Körper wurde als ein Oel vom Siedepunkt 311 — 313° (bei 723 mm Barometerstand) erhalten. Ador und Rilliet<sup>1)</sup> fanden den Siedepunkt bei 314 — 316°.

Das Keton wurde mittelst stark alkalischer Hydroxylaminlösung in das



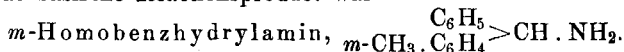
verwandelt. Das Oxim schmolz in rohem Zustand bei 99 — 100°, dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 100 — 101°. Die Analyse stimmt auf obige Formel.

0.1698 g Substanz gaben 10.8 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO
N	6.82	6.63 pCt.

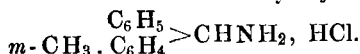
Ob das Oxim einheitlich war oder nicht, wurde nicht weiter untersucht. Wahrscheinlich lag auch in diesem Falle ein Gemenge zweier Isomeren vor, da das durch die Beckmann'sche Umlagerung bei der Reduction gebildete Nebenproduct nicht einheitlich zu sein schien. Als nämlich nach der in gewöhnlicher Weise ausgeführten Reduction die angesäuerte Reactionsmasse mit Aether ausgezogen wurde, erhielten wir nach dem Verdunsten des Aethers ein Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz das Product bei 100°. Bei der Spaltung mit Salzsäure wurde *m*-Toluylsäure und Anilin erhalten. Letzteres schien nach seinen Reactionen nicht ganz rein zu sein. Offenbar lag in dem bei 100° schmelzenden Körper nicht ganz reines *m*-Toluylsäureanilid, *m*-CH<sub>3</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> CONH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> vor.

Das basische Reactionsproduct war



Diese Verbindung ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt 299° (Barometerstand 724 mm). In seinem sonstigen Verhalten ist es den Isomeren der *p*- und *o*-Reihe äusserst ähnlich.

Salzsaures *m*-Homobenzhydrylamin,



Dieses Salz wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base erhalten. Es bildet feine weisse Nadeln,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 2300.

welche in Wasser ziemlich löslich sind. Bei 220° beginnt sich der Körper zu bräunen, bei 243° ist er völlig geschmolzen. Die Analyse gab folgende Resultate:

- I. 0.1223 g Substanz gaben 0.3231 g Kohlensäure und 0.0745 g Wasser.  
 II. 0.1325 g Substanz gaben 7.2 ccm feuchten Stickstoff bei 20.5° und 723 mm Druck.  
 III. 0.1277 g Substanz brauchten 5.5 ccm Zehntelnormal-Silberlösung (Titration nach Volhard).

	Gefunden			Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> NCl
	I.	II.	III.	
C	72.05	—	—	71.95 pCt.
H	6.77	—	—	6.85 »
N	—	5.89	—	5.99 »
Cl	—	—	15.29	15.20 »

Acetyl-*m*-homobenzhydrilamin,  $m\text{-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \text{ > CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ .

Der Körper bildet sich beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid. Er krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 97° schmelzen.

0.1434 g Substanz gaben 7.7 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO
N	5.69	5.86 pCt.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

#### 455. Heinrich Goldschmidt und Carl Kjellin: Ueber Additionsproducte der Stickstoffäther von $\beta$ -Aldoximen.

(Eingegangen am 14. August.)

##### 1. Verbindungen der Aether mit Salzen.

Bei Versuchen, den Stickstoffmethyläther des  $\beta$ -*m*-Nitrobenzaldoxims,  $m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \text{---} \text{NCH}_3$  in grösseren Mengen darzu-



stellen, machten wir einmal die Beobachtung, dass beim Eindunsten der Reactionsmasse, welche durch Vermengen einer holzgeistigen Lösung des  $\beta$ -Oxims mit den berechneten Mengen Natriummethylat und Jodmethyl bereitet war, grosse gelbe Tafeln auskrystallisirten, welche sich als natrium- und jodhaltig erwiesen. Der Körper wurde durch