

538. Eug. Lellmann und Nelson Mayer: Ueber einige nitro- und amidobenzylirte Basen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.)

(Eingegangen am 8. December, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der vorstehenden Mittheilung ist gezeigt worden, unter welchen Umständen sich aus zwei in demselben Molekül enthaltenen Nitrogruppen eine Azogruppe bilden lässt. Wir haben nun im Verlauf unserer Untersuchungen eine Reihe von Fällen gefunden, wo eine derartige Reaction nicht stattfindet oder doch zum mindesten nicht leicht nachgewiesen werden kann. Es hat kein besonderes Interesse, diese Versuche ausführlich zu schildern, es sollen hier indessen die dazu erforderlich gewesenenen Ausgangsmaterialien und einige andere Verbindungen beschrieben werden.

o-Dinitrodibenzyl *p*-toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2$.

Behufs Darstellung dieses Körpers löste man zwei Moleculargewichte *o*-Nitrobenzylchlorid und ein Moleculargewicht *p*-Toluidin in Alkohol, erhitze die Flüssigkeit am Rückflusskühler ungefähr eine halbe Stunde lang, verdampfte sodann den Alkohol zum grössten Theile und gab zu dem Rückstande wässerige Sodalösung. Stellte man nun das Gefäss einige Stunden in einen auf 110—120° erhitzten Raum unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, so ging das dunkle, schwere Oel allmählich in einen festen Körper über, der nach dem Waschen mit Wasser und dann mit Alkohol aus heissem Eisessig in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 160° krystallisirte. Die Verbindung löst sich schwer in Alkohol und Aether, leichter in Benzol.

Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$	Gefunden
N 11.17	11.23 pCt.

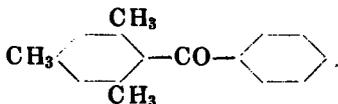
p-Dinitrodibenzyl-*p*-toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2)_2$.

Diese Verbindung schmilzt bei 189° und entsteht ganz wie die vorige, nur krystallisirten wir sie aus Benzol um. Die Krystalle sind von gelber Farbe und löslich in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Aether.

Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$	Gefunden
C 66.74	66.59 pCt.
H 5.04	5.31 „

Es ist nicht uninteressant, dass sich das *o*-Toluidin in seinem Verhalten gegen die Nitrobenzylchloride wesentlich vom Anilin und *p*-Toluidin unterscheidet, insofern als es dem Eintritt von zwei Nitrobenzylresten starken Widerstand entgegensetzt; es gelang uns nur, die Mononitrobenzyllderivate (nämlich *o*-Nitrobenzyl-*o*-toluidin und *p*-Nitrobenzyl-*o*-toluidin) zu fassen.

Man muss hier wohl die Annahme machen, dass das ortho-ständige Methyl die Raumverhältnisse so beschränkt, dass der Eintritt eines zweiten Nitrobenzylrestes nicht erfolgen kann. Diese Erscheinung steht nicht ohne Analogie da, denn wie Hantzsch und Miolati¹⁾ fanden, bildet das Phenylmesitylketon, in welchem sich zwei Methylreste zur Ketongruppe in der Orthostellung befinden:



kein Oxim.

o-Nitrobenzyl-*o*-toluidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

Lässt man nach der oben gegebenen Vorschrift 2 oder auch 3 Moleküle *o*-Nitrobenzylchlorid auf *o*-Toluidin wirken und behandelt das Gemisch ausserdem mit Sodalösung oder Magnesiumcarbonat, so entsteht doch nur das Mononitrobenzylderivat. Einfacher gewinnt man diese Substanz, wenn man in heisser alkoholischer Lösung 2 Moleküle *o*-Toluidin auf 1 Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid wirken lässt; auch hier kann man die Reaction durch Zusatz von Sodalösung befördern. Das Präparat wurde durch Krystallisation aus Alkohol leicht in reinem Zustande gewonnen. Die Krystalle schmelzen bei 96°, lösen sich leicht in Aether, Benzol, Eisessig und Alkohol.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	69.42	69.46 pCt.
H	5.78	5.89 »

p-Nitrobenzyl-*o*-toluidin, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$.

Dieser Körper bildet hellrothe Nadeln vom Schmelzpunkt 93°. Die Darstellung und die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der vorstehenden Verbindung.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	69.42	69.36 pCt.
H	5.78	6.03 »

Von den Mononitrobenzylverbindungen sei hier schliesslich noch angeführt das

p-Mononitrobenzyl-*p*-toluidin, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, welches das Uebergangsproduct zu dem oben beschriebenen Dinitrokörper bildet. Die Verbindung wurde in gelbgefärbten Krystallen vom Schmelzpunkt 68° erhalten.

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	69.42	69.09 pCt.
H	5.78	6.05 »

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2772.

o-Dinitrodibenzyl-*m*-phenylendiamin, $C_6H_4(NHCH_2C_6H_4NO_2)$.

Löst man 1 Mol. salzsaures *m*-Phenylendiamin, 2 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid und 4 Mol. Natriumacetat, jedes für sich in Alkohol und vereinigt sodann die Lösungen, so gewinnt man beim Erhitzen der Flüssigkeit im Wasserbade ein krystallinisches Product, welches nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol grüne Krystalle vom Schmelzpunkt 134° bildet; dieselben lösen sich leicht in Eisessig, schwerer in Benzol und Alkohol.

	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4O_4$	Gefunden
C	63.49	63.58 pCt.
H	4.76	5.04 »
Moleculargewicht	378	373 »

(Depression in Nitrobenzol)

o-Dinitrodibenzyl-*o*-toluylendiamin,
1, 3, 4- $C_6H_3 \cdot CH_3(NHCH_2C_6H_4NO_2)_2$.

Diese Verbindung wird ganz wie die vorige dargestellt, nur empfiehlt es sich, nach dem Verjagen des Alkohols das Product behufs Entfernung einer theerigen Beimengung erst mit Aether zu digeriren, sodann mit Wasser zu waschen und schliesslich aus Benzol umzukrystallisiren. Auf diese Weise erhält man rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 129° , die in Benzol, Eisessig und Alkohol löslich sind.

	Ber. für $C_{21}H_{20}N_4O_4$	Gefunden
C	64.28	64.24 pCt.
H	5.10	5.84 »
Moleculargewicht	387	392 »

(Depression in Nitrobenzol)

o-Nitrobenzyl-*m*-amidophenol-*o*-nitrobenzyläther,
 $NO_2C_6H_4CH_2 \cdot NHC_6H_4O \cdot CH_2C_6H_4NO_2$.

Behandelt man 1 Mol. *m*-Amidophenol mit 2 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. *o*-Natriumacetat in alkoholischer Lösung und verjagt sodann den Alkohol, so bleibt eine harte Masse zurück, die man zweckmässig mit Aether, dann mit Wasser wäscht und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Man gewinnt dunkelbraune Krystalle, die sich ziemlich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwieriger in Aether lösen und bei 190° schmelzen.

	Ber. für $C_{30}H_{17}N_3O_5$	Gefunden
C	63.32	63.42 pCt.
H	4.48	4.81 »
Moleculargewicht	379	397 »

(Depression in Nitrobenzol)

Wir hatten die Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf *m*-Amidophenol studirt in der Erwartung, dass die beiden Nitrobenzylreste in die Amidogruppe eintreten würden; das war aber nicht der Fall,

dem das Product ist unlöslich in Alkalien, kann also nicht wohl die Hydroxylgruppe enthalten.



Dieser Aether entsteht sehr leicht, wenn man äquivalente Mengen Kalium-*o*-nitrophenolat und *o*-Nitrobenzylchlorid in alkoholischer Lösung vereinigt und so lange im Wasserbade erwärmt, bis der Alkohol verdampft ist; der Rückstand wird dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Erhalten der Lösung scheiden sich farblose, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 154° ab, die sich leicht in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Aether lösen.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$	Gefunden
C 56.93	56.73 pCt.
H 3.64	4.15 »

Wir haben nun die im Vorstehenden beschriebenen Dinitroverbindungen (nämlich *p*-Dinitrodibenzyl-*p*-toluidin, *o*-Dinitrodibenzyl-*m*-phenylendiamin, *o*-Dinitrodibenzyl-*o*-toluylendiamin, *o*-Nitrobenzyl-*m*-amidophenol-*o*-nitrobenzyläther und *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitrophenoläther) in alkalischer Lösung zu Azoverbindungen zu reduciren versucht, haben indessen trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen in keinem Falle einen glatten Verlauf der Reaction beobachtet. Eine Einwirkung des Reductionsmittels war in allen Fällen unverkennbar, doch bestanden die Producte immer in schmierigen oder amorphen Substanzen, deren Untersuchung nichts Fassbares lieferte. Es ergibt sich mithin, dass, wenn überhaupt eine intramoleculare Bildung von Azogruppen bei den erwähnten Dinitrokörpern erfolgt, dieses erheblich schwerer als bei den in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuchen eintritt.

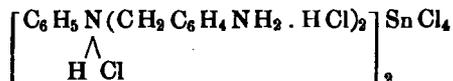
Da wir im Besitz grösserer Mengen *o*-Dinitrodibenzyl-anilin und *p*-toluidin waren, so haben wir diese Verbindungen in saurer Lösung zu den Diamidobasen reducirt, eine Reaction, die nur schwierig gelingt und nur unter ganz bestimmten Bedingungen ausgeführt werden kann¹⁾.



Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir das folgende Verfahren, welches die gewünschte Base glatt liefert. Man giebt 3 g sehr fein verriebenes *o*-Dinitrodibenzylanilin und 15 g Zinnchlorür in ein Kölbchen und fügt, während man mit Eiswasser kühlt, Eisessig und schliesslich allmählich 50 g concentrirte Salzsäure hinzu; von

¹⁾ Auf die Schwierigkeit, amidobenzylirte Basen zu erzeugen, ist auch von anderer Seite hingewiesen worden (Chem. Ztg. 24, I. D. R.-P. 56908.)

Eisessig und Salzsäure verwendeten wir ungefähr gleiche Volumina. Unter wiederholtem Umschütteln und fortgesetztem Kühlen (da eine plötzliche Reaction vermieden werden muss) geht die Umsetzung langsam vor sich und ist beendet, wenn sich keine gelben Partikelchen des Nitrokörpers zwischen dem entstandenen krystallisirten Zinndoppelsalz mehr zeigen; in der Regel dauert es mehrere Stunden, bis dieser Punkt erreicht ist. Das abgeschiedene Zinndoppelsalz scheint die Formel



zu besitzen, obwohl wir den Chlorgehalt zu niedrig fanden.

	Berechnet	Gefunden	
Sn	10.84	10.59	10.67 pCt.
Cl	32.67	29.49	›

Das Salz zersetzt sich beim Aufbewahren von selbst, wahrscheinlich unter Verlust von noch mehr Salzsäure.

Zur Isolirung der Base behandelten wir das Zinndoppelsalz mit überschüssigem Schwefelammonium und krystallisirten die zurückbleibende Base aus heissem Benzol wiederholt um. Die so gewonnenen farblosen Krystalle schmolzen bei 187°.

	Ber. für C ₂₀ H ₂₁ N ₃	Gefunden	
C	79.20	79.52	pCt.
H	6.93	7.28	›

o-Diamidodibenzyl-*p*-toluidin, CH₃·C₆H₄N(CH₂C₆H₄NH₂)₂.

Die Darstellung dieser Base gelingt in derselben Weise. Auch das gewonnene Zinndoppelsalz scheint die analoge Zusammensetzung zu haben und leicht Salzsäure zu verlieren.

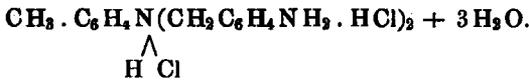
	Ber. für C ₄₂ H ₄₆ N ₆ Cl ₁₀ Sn	Gefunden	
Sn	10.56	10.30	10.88 pCt.
Cl	30.83	27.90	›

Die freie Base schießt aus heissem Benzol in hübschen, farblosen Nadelchen vom Schmelzpunkt 145° an; sie löst sich auch in Alkohol und Aether.

	Ber. für C ₂₁ H ₂₃ N ₃	Gefunden	
C	79.49	79.24	pCt.
H	7.25	7.98	›
N	13.24	13.37	›

Trägt man in Salzsäure oder Schwefelsäure die Base bis zur annähernden Sättigung ein, so scheiden sich die betreffenden Salze in kleinen farblosen Nadeln ab.

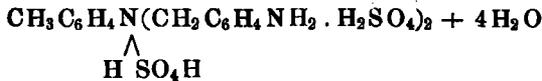
Das Chlorhydrat besitzt die Formel:



	Berechnet		Gefunden	
Cl	22.08	22.31	21.28	21.22 pCt.

Eine Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da das Salz beim Erwärmen neben Wasser auch Salzsäure verliert.

Dem Sulfat kommt die Formel



zu, allerdings gab die Wasserbestimmung auch in diesem Falle kein scharfes Resultat:

	Berechnet		Gefunden	
H ₂ O	18.50	17.08	pCt.	
H ₂ SO ₄	15.71	15.49		› [Für wasserfreies Salz.]

584. Richard Meyer und Erich Saul: Zur Kenntniss der Fluoresceingruppe.

Fortsetzung.

(Mitgetheilt von Richard Meyer.)

[Eingegangen am 10. December.]

Am Schlusse einer im verflossenen Sommer publicirten Abhandlung¹⁾, durch welche die Constitution des Fluorans und des Fluoresceins festgestellt wurde, ist mitgetheilt worden, dass durch Destillation von Hydrofluoransäure mit Baryt oder Natronkalk, sowie von Fluoran mit Natronkalk und Zinkstaub, ein in farblosen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmp. 145° erhalten wird, über dessen Natur weitere Mittheilungen in Aussicht gestellt wurden.

Ich habe inzwischen diese Reaction in Gemeinschaft mit Hr. stud. Saul einem näheren Studium unterworfen, wobei wir zu folgenden Ergebnissen gelangt sind.

Beispielsweise wurden 20 g Fluoran mit 120 g Zinkstaub und 120 g Natronkalk in schwer schmelzbaren Glasretorten destillirt. Aus mehreren Operationen, in welchen im Ganzen 50 g Fluoran verarbeitet wurden, resultirten so etwa 12 g eines gelbrothen krystallinischen Destillates. Aus demselben wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, die nadelförmige Sub-

¹⁾ Richard Meyer und Herm. Hoffmeyer, diese Berichte XXV, 2118.