

gebildet werden. Die Reindarstellung dieser schwefelhaltigen Verbindungen, die zum Theil sehr leicht zersetzlich sind, begegnet aber nicht geringen Schwierigkeiten. Wir hoffen, bald über diese Versuche weiter berichten zu können.

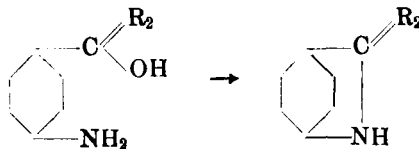
Freiburg i. B. Universitätslaboratorium.

186. Otto Dimroth und Johannes Thiele: Zur Reduction der Nitrobenzylchloride.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. April.)

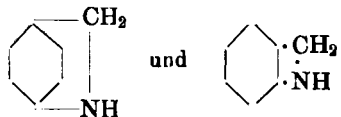
In der Absicht, die Muttersubstanz der Farbstoffe der Triphenylmethanreihe zu studiren, reducirten O. und G. Fischer¹⁾ *p*-Nitrobenzylacetat mit Zinnchlorür und Salzsäure, und erhielten nach dem Entfernen des Zinns mit Schwefelwasserstoff eine bei 95° schmelzende Base, welche sie als *p*-Amidobenzylalkohol ansahen. Sie stellten eine Reihe von Derivaten dar, und aus der Thatsache, dass das Chlorhydrat sich beim Erhitzen unter Gewichtsabnahme gelb färbte, schlossen sie, dass die bei der Farbstoffbildung aus den Farbbasen der Triphenylmethanreihe angenommene Reaction, Bildung einer Kohlenstoff-Stickstoffbindung nach dem Schema



wenigstens partiell auch bei dem *p*-Amidobenzylalkohol eintrete.

Gelegentlich einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung über die Reduction der Nitrobenzylchloride erhielten wir dieselbe Base aus dem *p*-Nitrobenzylchlorid und fanden, dass dieselbe nicht *p*-Amidobenzylalkohol, sondern *p*-Diamidobenzylsulfid ist.

Lellmann und Stickel²⁾ erhielten aus *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid durch Reduction mit Zinnchlorür in der Siedehitze amorphe Basen, *p*- und *o*-Benzylenimid, polymere Formen der Verbindungen:



¹⁾ Diese Berichte 24, 724.

²⁾ Diese Berichte 19, 1611.

Reducirt man indess bei niederer Temperatur, so erhält man mit beiden Chloriden klare, weingelbe Lösungen, aus denen keine Benzoylenimidzinndoppelsalze ausfallen. Die mit Schwefelwasserstoff entzintten Lösungen geben beim Eindampfen gut krystallisirte schwefelhaltige Chlorhydrate, und zwar ist die *o*-Verbindung identisch mit dem von Jahoda¹⁾ und Gabriel²⁾ beschriebenen *o*-Diamidobenzylsulfid, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, während die *p*-Verbindung bis auf den Schmp. 105° (Fischer giebt 95° an) vollkommen mit der von O. und G. Fischer als *p*-Amidobenzylalkohol beschriebenen Base übereinstimmt. Eine nach der Fischer'schen Vorschrift dargestellte Probe bestätigte die Identität beider Verbindungen und den höheren Schmelzpunkt. Die Analyse ergab, dass in beiden Fällen *p*-Diamidobenzylsulfid,



vorliegt.

1. Freie Base. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$.

Procente: C 68.85, H 6.55, N 11.47, S 13.11.

Gef. » » 68.71, » 6.47, » 11.43, » 13.36, 13.00³⁾.

2. Chlorhydrat. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S} \cdot 2\text{HCl}$.

Procente: C 52.99, H 5.67, N 8.83, Cl 22.39.

Gef. » » 52.84, » 5.72, » 8.66, » 22.51.

3. Diacetylderivat. Schmp. 188° (übereinstimmend mit Fischer).

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$.

Procente: S 9.76.

Gef. » » 9.90.

4. Dibenzoylderivat³⁾. Schmp. 224° (übereinstimmend mit Fischer).

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$.

Procente: S 7.08.

Gef. » » 7.04⁴⁾.

Beide Amidosulfide zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Behandeln mit Schwermetallsalzen in saurer Lösung äusserst leicht Schwefelwasserstoff abgeben. Mit Silberlösung z. B. fällt beim Erwärmen reichlich Schwefelsilber⁴⁾. Die Untersuchung der dabei entstehenden Producte ist im Gange. Gattermann⁵⁾ hat den vermeintlichen *p*-Amidobenzylalkohol durch concentrirte Schwefelsäure mit *p*-Nitrotoluol zu Nitroamidobenzyltoluol condensirt. Demnach sind also auch, was bisher nicht bekannt war, Sulfide derartigen Condensationen zugänglich.

Den Mechanismus der Sulfidbildung vollkommen zu erklären, sind wir noch nicht in der Lage. Die Annahme, dass primär Amido-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 10, 874.

²⁾ Diese Berichte 27, 3521.

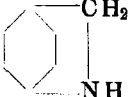
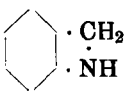
³⁾ Analyse eines nach O. und G. Fischer aus Nitrobenzylacetat dargestellten Präparates.

⁴⁾ O. und G. Fischer geben an, *p*-Amidobenzylalkohol reducirt Silberlösung.

⁵⁾ Diese Berichte 26, 2811.

benzylchloride, resp. *p*-Amidobenzyl-acetat oder -alkohol entstanden, welche dann mit Schwefelwasserstoff unter Bildung der Sulfide reagierten, ist an und für sich nicht sehr wahrscheinlich, und durch Versuche, welche wir mit *o*-Amidobenzylalkohol und -chlorid anstellten, ausgeschlossen.


Beobachtungen, welche nach Abschluss der Untersuchung eingehend publicirt werden sollen, besonders über das Verhalten der Nitrochloride bei der Reduction in methyl- und äthyl-alkoholischer Lösung, lassen uns vermuthen, dass intermediär die von O. und

G. Fischer gesuchte Verbindung , resp.  auf-

tritt, deren Polymere Lellmann und Stickel als Benzylenimide beschrieben haben, und dass deren Kohlenstoff-Stickstoffbindung abnorm leicht sprengbar ist.

Durch Behandeln der sulfidliefernden Zinnchlorürlösung mit Zink erhält man z. B. die beiden Toluidine. Die Isolirung der hypothetischen Zwischenproducte, welche in vielen Beziehungen von Interesse sein dürften, ist Gegenstand weiterer Versuche. Ebenso werden die Lellmann'schen Benzylenimide in den angedeuteten Richtungen von Neuem untersucht.

Ein Condensationsproduct, welches in Entstehung und Constitution mit den vermutheten monomolecularen Benzylenimiden eine gewisse Aehnlichkeit hat, liegt bereits in dem Anthranil vor, und es scheint uns sehr wahrscheinlich, dass man auf ähnlichem Wege auch zum

p-Anthranil  wird gelangen können.

Von weiteren Reductionsversuchen mit den Nitrobenzylchloriden sei vorerst nur erwähnt, dass das *p*-Nitrobenzylchlorid durch Eisenhydroxydul zu *p*-Diamidodibenzyl reducirt wird, ein Vorgang, der an die von Roser¹⁾ beobachtete Bildung von *p*-Dinitrodibenzyl durch Einwirkung von alkalischem Zinnoxidul auf Nitrobenzylchlorid erinnert.

Sämmtliche Versuche werden auch auf die *m*-Reihe, deren Benzylenimid ja von Lellmann und Pekrun²⁾ bereits dargestellt ist, ausgedehnt werden. Wir hoffen, bald ausführlich über unsere nach den angedeuteten Richtungen begonnenen Untersuchungen berichten zu können.

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 364.

²⁾ Ann. d. Chem. 259, 59.