

eines inactiven α - und eines inactiven β -Alkylpiperidins scheidet sich das Salz der d - α -Alkylbase und das Bitartrat der l - β -Alkylbase zuerst aus, oder in anderen Worten: das d - α -Alkylpiperidin- d -bitartrat und l - β -Alkylpiperidin- d -bitartrat sind in Wasser weniger löslich, als l - α -Alkylpiperidin- d -bitartrat und d - β -Alkylpiperidin- d -bitartrat.

189. Eduard Lutter: Zur Kenntniss der m -Nitrobenzylverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. April.)

Das m -Nitrobenzylchlorid schwieriger zugänglich ist, als das o - und p -Derivat, so ist es erklärlich, dass in der Reihe der Nitrobenzylderivate, die meist aus den Chloriden bereitet werden, die m -Verbindungen viel spärlicher untersucht sind, als ihre Stellungsisomeren.

Ich habe daher, ausgehend vom m -Nitrobenzylchlorid resp. m -Nitrobenzylalkohol, einige Lücken in der Metareihe auszufüllen versucht und theile die erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

Reduction des m -Nitrobenzylalkohols.

Ich nahm diese Reduction unter Innehaltung der von S. Gabriel und Th. Posner¹⁾ für die o -Verbindung empfohlenen Mengenverhältnisse vor, und zwar verfuhr ich wie folgt:

Ich löste 10 g m -Nitrobenzylalkohol in etwa 40 ccm gewöhnlichem Alkohol und versetzte die Lösung mit circa 65 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19. Darauf wurden unter beständiger Kühlung durch Leitungswasser nach und nach 25 — 30 g Zinkblech in langen Streifen zugefügt und das Gemisch bei Zimmertemperatur über Nacht sich selbst überlassen. Das hellgelbe, klare Filtrat vom überschüssigen Zink wurde mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, mit 140 — 150 ccm concentrirter Natronlauge übersättigt, bis die schwach rosa gefärbten basischen Zinksalze sich wieder gelöst hatten, und dann mit Aether zweimal oder mit Chloroform ausgezogen. Beim Verdunsten des Extractionsmittels hinterblieb der

m -Amidobenzylalkohol

als schmutziggelbe, feste Masse, die aus Benzol in seidenglänzenden, langen Tafeln vom Schmelzpunkt 97° auskrystallisirte. Sie wurden über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Die Ausbeute an Rohproduct betrug ungefähr $\frac{2}{3}$ der angewandten Substanz, d. h. ca. 83 pCt. der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3512.

Der Körper löst sich sehr leicht in Alkohol, Chloroform und heissem Wasser und Mineralsäuren, leicht in kaltem Wasser, weniger leicht in Aether, schwer in Benzol und äusserst schwer in Ligroin.

Beim Stehen an der Luft zersetzt er sich allmählich unter Braunfärbung.

Analyse: Ber. für C_7H_9NO .

Procente: C 68.29, H 7.32, N 11.38.

Gef. » » 67.95, » 7.68, » 11.49.

Aus dem Amidobenzylalkohol und Essigsäureanhydrid entstehen, je nachdem man die Einwirkung in der Kälte oder in der Hitze verlaufen lässt, ein Monoacetyl- oder ein Diacetyl-Derivat. Ersteres, $C_7H_9NO \cdot C_2H_3O$, krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 106 bis 107°, die sich leicht in Alkohol und Säuren, schwer in Benzol und Aether, ziemlich leicht in Chloroform, sehr schwer in Ligroin lösen; ihre Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_9H_{11}NO_2$.

Procente: C 65.5, H 6.7, N 8.5.

Gef. » » 65.6, » 7.0, » 8.3.

Das Platindoppelsalz der Acetylbase krystallisirt aus Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, in intensiv gelben, büschelförmig gruppirten, sehr langen, dünnen Nadeln, die bei etwa 196° sich zu schwärzen beginnen.

Das Diacetylderivat, $C_7H_7NO(C_2H_3O)_2$ bildet, aus Benzol + Ligroin krystallisirt, kleine, weisse Nadeln, vom Schmp. 67°.

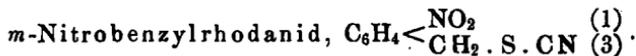
Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol und auch Chloroform, ziemlich schwer dagegen in Aether und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{13}NO_3$.

Procente: C 63.77, H 6.28, N 6.76.

Gef. » » 63.72, » 6.50, » 6.64.

m-Nitrobenzylchlorid und Rhodankalium.



36 g *m*-Nitrobenzylchlorid werden mit 21 g Rhodankalium und ca. 200 ccm 90-procentigem Alkohol am Rückflusskühler im Wasserbade eine Stunde lang gekocht. Beim Erkalten des Kolbeninhalts scheidet sich über dem Chlorkalium das neue Rhodanid in hellgelben Nadeln aus. Nach dem Absaugen und Waschen mit sehr verdünntem, kaltem Alkohol, dann mit Wasser, und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Spiritus bildet es hellgelbe, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 75—76°.

Das Rhodanid löst sich sehr leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol, Methyl- und

Amylalkohol, schwer in Petroleumäther. Beim Kochen mit Wasser, in welchem es unlöslich ist, zersetzt es sich.

Es verursacht, auf die Haut gebracht, Schmerzen; doch ist die Wirkung nicht so intensiv wie beim *m*-Nitrobenzylchlorid.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2O_2S$.

Procente: C 49.48, H 3.09, N 14.43, S 16.60.

Gef. » » 49.95, » 3.37, » 14.46, » 16.46.

m-Nitrobenzylrhodanid und Vitrölöl.

Carbaminthiolsäure-*m*-nitrobenzylester,



Bei der Darstellung dieses Körpers benutzte ich ein Verfahren, welches Gabriel, Posner und Stelzner kürzlich ¹⁾ mit Erfolg für die *o*-Reihe angewandt haben.

Im Verhältniss von 30 g zu 300 ccm schüttelt man *m*-Nitrobenzylrhodanid und concentrirte Schwefelsäure zusammen in einer Flasche solange, bis eine helle, klare Flüssigkeit entstanden ist. Es ist hierbei darauf zu achten, dass das Gefäss und das Rhodanid vollkommen trocken sind, da sonst Erwärmung eintritt, die aber unter allen Umständen zu vermeiden ist. Man lässt darauf die Flasche von Eis vollständig umgeben über Nacht oder besser nur 8 Stunden stehen. Wird nun die Flüssigkeit unter stetem Umrühren langsam auf kleine Eisstücke gegossen, so scheidet sich eine harte, alsbald krystallinisch erstarrende, gelblich-weiße Masse ab, deren Menge derjenigen des angewandten Rhodanids etwa gleichkommt.

Der Körper wird, nachdem er auf Thon gut getrocknet ist, am besten aus möglichst wenig heissem Amylalkohol umkrystallisirt und besitzt in reinem Zustande den Schmelzpunkt 121.5°. Da die Substanz sich im Trockenschrank bei 100° leicht etwas bräunt, so nimmt man zur Vertreibung des Amylalkohols das Trocknen zweckmässig im luftverdünnten Raum bei etwa 70° vor.

In Essigsäureanhydrid und Methylalkohol ist der Körper sehr leicht löslich, leicht in Alkohol, weniger leicht in Amylalkohol und Chloroform, mässig in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure zersetzt er sich (s. unten).

Wie die Analysen erweisen, ist der Körper aus dem Rhodanid durch Anlagerung von einem Molekül Wasser entstanden, entspricht also der eingangs gegebenen Formel.

¹⁾ Gabriel und Posner, diese Berichte 28, 1027; Gabriel und Stelzner, diese Berichte 29, 160.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2SO_3$.

Procente: C 45.28, H 3.77, N 13.21, S 15.10.
 Gef. » » 45.70, » 3.95, » 13.03, 13.29, » 14.89.

Carbaminthioisäure-m-Nitrobenzylester und Salzsäure.

m-Nitrobenzylmercaptan, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SH} \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (3) \end{matrix}$.

40 g Carbaminthioester wurden mit 100 ccm 20-procentiger Salzsäure etwa 2 Stunden lang im Kolben am Rückflusskühler gekocht. Aus dem weisslich-trüben Gemenge schied sich dabei allmählich, während auch etwas Schwefelwasserstoff entwich, ein schmutzig-braunes Oel ab. Man unterwarf sodann das Gemenge der Wasserdampfdestillation; dabei gingen sehr langsam hellgelbe Oeltropfen über, während im Kolben ein Oel (A) zurückblieb.

Um aus dem wässrigen Destillate die übergegangene, theils in Emulsion, theils in Lösung befindliche Substanz möglichst vollständig zu gewinnen, wurde erst nach vorherigem Aussalzen mit Kochsalz ausgeäthert. Das hellgelbe, fast farblose Oel trocknete ich nach dem Verdunsten des Aethers zunächst einige Stunden auf dem Wasserbade, dann für die Analyse über Schwefelsäure.

Die Ausbeute betrug jedesmal nicht viel mehr, als die Hälfte der angewandten Menge des Carbaminthioesters.

Auf die empfindlicheren Stellen der Haut gebracht, verursacht der Körper nach einiger Zeit heftiges Brennen. Er hat einen eigenthümlichen, dumpfigen Geruch. Bei etwa 0° erstarrt er zu langen, gelblich-weissen Nadeln, die bei 11–12° schmelzen.

Beim Destillationsversuch zersetzt sich das Oel unter Bildung eines Rauches, während ein Harz zurückbleibt.

Analyse: Ber. für $C_7H_7NSO_2$.

Procente: C 49.70, H 4.14, N 8.28, S 18.94.
 Gef. » » 49.52, » 4.54, » 8.55, » 19.00.

Das Mercaptan wird durch concentrirte Schwefelsäure zum entsprechenden Disulfid vom Schmp. 103–104° (s. weiter unten) oxydirt, giebt in essigsaurer Lösung mit Bleiacetat ein orangerotes Bleisalz, löst sich in verdünntem Alkali und fällt aus dieser Lösung durch Salmiak wieder aus.

Das nicht flüchtige Nebenproduct (A) lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und scheint der Analyse zufolge ein Gemisch von Nitrobenzylmono- und -disulfid zu sein.

Oxydation des m-Nitrobenzylmercaptans.

m-Nitrobenzylidisulfid, $(C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{S} \end{matrix})_2$.

Zur Darstellung des entsprechenden Körpers in der o-Reihe leitet man entweder nach Cassirer¹⁾ Schwefelwasserstoff in eine ammo-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3028.

niakalisch-alkoholische Lösung von *o*-Nitrobenzylrhodanid oder man oxydirt nach Gabriel und Stelzner¹⁾ das *o*-Nitrobenzylmercaptan.

Da mir das soeben beschriebene *m*-Nitrobenzylmercaptan zur Verfügung stand, so benutzte ich den bequemeren Weg, indem ich letzteres in alkoholischer Lösung so lange mit alkoholischer Jodlösung versetzte, bis deren Färbung beim Umschütteln und Erhitzen bestehen blieb; der geringe Jodüberschuss wurde dann durch etwas schweflige Säure beseitigt. Beim Erkalten der Lösung schied sich das Disulfid in gelblich-weissen, mikroskopisch kleinen Nadeln aus. Sie wurden abgesogen aus Spiritus umkrystallisirt und zeigten dann den Schmelzpunkt bei 103–104°.

In Chloroform sind sie äusserst leicht löslich, in Benzol und Essigsäureanhydrid leicht, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Methylalkohol und auch in Aether, fast unlöslich in Petroleumäther und Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2S_2O_4$.

Procente: C 50.00, H 3.57, N 8.33, S 19.05.

Gef. " " 49.94, " 3.74, " 8.64, " 19.16.

Reduction des m-Nitrobenzylmercaptans.

Salzsaures *m*-Amidobenzylmercaptan, $C_6H_4 \begin{matrix} < NH_2 \\ < CH_2.SH, HCl \end{matrix} \begin{matrix} (1) \\ (3) \end{matrix}$

6 g *m*-Nitrobenzylmercaptan werden unter Umschütteln mit einem Gemisch von 25 g krystallisirtem Zinnchlorür und etwa 20 ccm concentrirter Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit tritt Selbsterwärmung ein, und das Mercaptan geht dabei in Lösung; aber bald scheidet sich das Zinndoppelsalz des entstandenen Amins in hellgelben Blättchen ab. Man lässt das Gemisch noch einige Zeit stehen, saugt dann das Doppelsalz ab, wäscht es mit Salzsäure aus, löst es in etwa einem halben Liter heissen Wassers, leitet Schwefelwasserstoff ein und trennt die Lösung des salzsauren Amins von dem entstandenen Zinnsulfür durch Filtriren.

Wird letztere auf dem Wasserbade bei Luftzutritt bis zur Trockne verdampft, so geht die Substanz leicht zum Theil in das unten beschriebene salzsaure *m*-Amidobenzyldisulfid über.

Daher nimmt man das Eindampfen im stark luftverdünnten Raum unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure bei ungefähr 50 bis 60° vor.

Die dabei zurückbleibende, zum Theil fest am Destillirkolben haftende, krystallinische Masse ist farblos; sie wird in einer kleinen Menge warmer concentrirter Salzsäure aufgenommen, aus der sie bald wieder auskrystallisirt. Nach dem Absaugen auf Thon und über Kalk

¹⁾ Ebend. 29, 161.

getrocknet schmilzt der Körper bei 167° unter Zersetzung; er hat einen bitteren, brennenden Nachgeschmack.

In Wasser ist er leicht löslich, ziemlich leicht auch in Salzsäure.

Zur Darstellung des Körpers kann man auch das Disulfid reduciren und zwar mit Zinn und Salzsäure in analoger Weise, wie dies bei entsprechenden Versuchen in der *o*-Reihe von Gabriel und Posner näher beschrieben worden ist¹⁾.

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}NSCl$.

Procente: C 47.86, H 5.7.

Gef. » » 48.16, » 5.9.

Sowohl diese wie alle folgenden Amidoverbindungen sind selbst bei Anwendung des Sauerstoffstromes äusserst schwer verbrennlich; es ist daher zweckmässig, sie nicht im Schiffchen, sondern mit Kupferoxyd innig vermischt zu verbrennen.

Salzsaures *m*-Amidobenzylidisulfid, $(C_6H_4 \begin{matrix} < NH_2 \cdot HCl & (1) \\ & CH_2 \cdot S - & (3) \end{matrix})_2$.

Eine warme verdünnte wässrige Lösung des salzsauren *m*-Amidobenzylmercaptans versetzte ich mit Jodjodkaliumlösung, bis deren Färbung bestehen blieb, und nahm den Jodüberschuss mit etwas schwefeliger Säure fort. Das salzsaure Salz des Amidobenzylidisulfids schied sich beim Erkalten, besonders auf Zusatz von concentrirter Salzsäure, in dünnen, weissen Schuppen aus und wurde nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure aus mässig starker Salzsäure umkrystallisirt und über Kalk getrocknet.

Der Körper ist in Wasser und Salzsäure schwerer löslich, als das Amidomercaptansalz. Er hat keinen Schmelzpunkt; vielmehr wird er von etwa 170° an kaum merklich grau, dann aber von 212° an deutlich schwarz.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}N_2S_2Cl_2$.

Procente: C 48.14, H 5.16.

Gef. » » 48.62, » 5.58.

m-Nitrobenzylmethylsulfid, $C_6H_4 \begin{matrix} < NO_2 & (1) \\ & CH_2 \cdot S \cdot CH_3 & (3) \end{matrix}$.

Man löste 6 g *m*-Nitrobenzylmercaptan in etwa 40 ccm Methylalkohol und fügte zu dieser Lösung in der Kälte 52 ccm einer methylalkoholischen, 2-procentigen Natriummethylatlösung allmählich und unter Umschütteln hinzu. Die hellgelbe Farbe schlug schon nach Zusatz weniger Tropfen in eine gelbrothe um. Setzte man dann die berechnete Menge Jodmethyl (5 g) vorsichtig hinzu, so wurde die Flüssigkeit fast sofort wieder hellgelb. Man liess sie nun einige Zeit stehen.

Als die methylalkoholische Lösung jetzt auf dem Wasserbade eingengt wurde, trat unter Dunkelfärbung theilweise Zersetzung ein, und es blieb nach der darauf folgenden Dampfdestillation ein durch etwas

¹⁾ Gabriel und Posner, Ber. 28, 1026.

Jod verunreinigter Rückstand, der nach gründlicher Reinigung den Schmelzpunkt 103—104° des *m*-Nitrobenzylsulfids zeigte.

Dagegen war die Isolirung des Methylproducts leicht, als man die Flüssigkeit ohne vorheriges Einengen sofort der Dampfdestillation unterwarf, wobei zunächst Methylalkohol, dann der neue Methyläther übergieng, der das Destillat milchig trübte. Dieses wurde erst mit viel Kochsalz gesättigt und dann ausgeäthert.

Der Körper bildet ein hellgelbes Oel, das beim Kühlen mit Eis zu centriscch angeordneten, langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 31° erstarrt.

Beim Destillationsversuch verhält er sich ebenso wie das *m*-Nitrobenzylmercaptan: es bildet sich grauer Rauch, und ein braunschwarzes Harz bleibt zurück.

Er löst sich äusserst leicht in Aether, Benzol und Eisessig, leicht in Alkohol und Petroleumäther.

Namentlich in feuchtem Zustande riecht er nach Geranien.

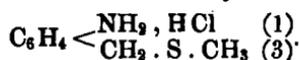
Analys: Ber. für $C_8H_9NSO_2$.

Procente: C 52.46, H 4.92, N 7.65, S 17.49.

Gef. » » 52.31, « 5.22, « 7.52, « 16.75.

Der Schwefel kann nicht nach Carius bestimmt werden; wohl wegen Bildung der sehr beständigen Methansulfosäure. Nach verschiedenen Versuchen führte folgendes Verfahren zum Ziel: man übergiesst den Aether erst mit verdünnter, dann mit concentrirter Salpetersäure; die entstandene rothe Lösung wird eingedampft, der ölige saure Rückstand mit Soda neutralisirt und nochmals bis zur Trockne erhitzt. Sodann schmilzt man ihn mit Soda und Kaliumchlorat in Platintiegel und verfährt weiter in der bekannten Weise.

Salzsaures *m*-Amidobenzylmethylsulfid,



Man löst *m*-Nitrobenzylmethylsulfid in wenig Eisessig und versetzt es allmählich unter Umschütteln mit Zinkstaub. Die Reduction geht dann unter Selbsterwärmung vor sich, die man durch zeitweiliges Kühlen mit Wasser mässigt. Man erwärmt noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit über dem Zinkstaub fast farblos geworden ist, filtrirt dann von diesem ab, übersättigt mit Alkali und bläst die Base mit Wasserdampf ab. Sie bildet nach dem Ausäthern ein hellgelbes, fast farbloses Oel, das selbst bei sehr starker Abkühlung unter 0° nicht fest wird.

Wird die Base mit Salzsäure übergossen, so entsteht eine Lösung, die aber sofort zu einem Brei farbloser Nadeln erstarrt.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Alkohol und Amylalkohol, sehr schwer dagegen in Benzol, Ligroin, Chloroform und Essigester. Aus der Lösung in absolutem Alkohol fällt es auf Zusatz von absolutem Aether wieder aus.

Analyse: Ber. für $C_8H_{12}ClNS$.

Procente: C 50.66, H 6.33, Cl 18.73, N 7.39.

Gef. » » — ¹⁾ • 6.50, • 18.96, » 7.48.

m-Nitrobenzylsulfid, $(C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \text{ (1)} \\ \text{CH}_2 \text{ (3)} \end{matrix})_2S$.

Da es nicht gelang, aus dem bei der Darstellung des *m*-Nitrobenzylmercaptans erhaltenen Rückstand das *m*-Nitrobenzylmonosulfid durch Trennung von dem Disulfid zu isoliren (s. o.), so verfuhr ich zur Bereitung des Monosulfids folgendermaassen:

m-Nitrobenzylmercaptan wurde in Methylalkohol gelöst, zu der in einer Kältemischung abgekühlten Lösung zunächst die berechnete Menge einer methylalkoholischen, 2-procentigen Natriummethylatlösung, sodann nach einiger Zeit ebenfalls eine Lösung der entsprechenden Menge *m*-Nitrobenzylchlorid in Methylalkohol nach und nach zugesetzt. Es schied sich alsbald neben Kochsalz ein hellgelber, fast weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der nach einiger Zeit abfiltrirt und erst mit kaltem, etwa 60-procentigem Alkohol, sodann mit Wasser so lange gewaschen wurde, bis das Filtrat chlorfrei war.

Der Körper krystallisirt aus viel Alkohol in fast weissen, seiden-glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 10° — 110° .

Er ist in Chloroform, Eisessig, Methylalkohol, Aether, Petroleumäther und Wasser in etwa dem gleichen Maasse löslich wie das oben besprochene *m*-Nitrobenzylsulfid. Nur in Alkohol ist er etwas schwerer löslich.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2SO_4$.

Procente: C 55.26, H 3.95, N 9.21, S 10.53.

Gef. » » 55.74, » 4.28, » 9.25, » 10.99.

¹⁾ Ging verloren.