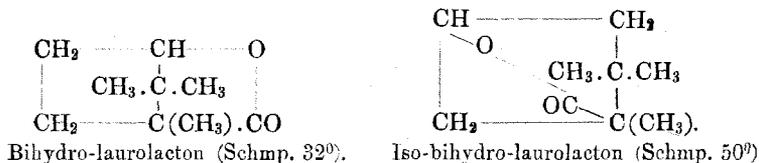


Nach unserer Auffassung sind beide Lactone als stellungsisomere γ -Lactone zu betrachten und stehen zu einander in folgender Beziehung:



202. G. Schultz und E. Bosch: Zur Kenntniss des Aethylbenzyl-anilins.

[Mitth. aus d. organ. chemisch. Laborat. der k. technisch. Hochsch. in München.]

(Eingegangen am 24. März 1902.)

Das Aethylbenzylanilin wurde zuerst von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Herstellung ihres Lichtgrüns SF¹⁾ benutzt und fand dann später nach Ueberführung in seine Sulfosäuren auch zur Darstellung anderer Farbstoffe²⁾ mehrfach Verwendung. Trotzdem ist über die Eigenschaften dieser Base bisher nur wenig bekannt geworden.

Wir haben angefangen, uns etwas eingehender mit derselben zu beschäftigen und theilen unsere bisherigen Resultate in Folgendem mit.

Aethylbenzyl-anilin.

Die Base, welche wir der Freundlichkeit der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. verdanken, destillirte bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung bei 275—298°. Im Vacuum ging sie bei 22 mm Druck ohne Zersetzung bei 185.5—186.5° als ein schwach gelblich gefärbtes Oel über. Das spec. Gew. war bei 18.5° 1.034.

Durch Abkühlen in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz war die Base nicht zum Erstarren zu bringen.

0.1949 g Sbst.: 0.6085 g CO₂, 0.1452 g HO₂. — 0.1698 g Sbst.: 11.6 ccm N (15.5°, 718.5 mm).

C₁₅H₁₇N. Ber. C 85.31, H 8.05, N 6.64.
Gef. » 85.14, » 8.27, » 7.04.

¹⁾ P. Friedländer, diese Berichte 22, 588 [1889].

²⁾ Guineagrün, D. R.-P. 50782; Säureviolett 6 B (Geigy) D. R.-P. 59811; Formylviolett S 4 B (Leop. Cassella & Co.), D. R.-P. 62338. u. a.

Mit Salzsäure und Schwefelsäure liefert Aethylbenzylanilin, wie schon P. Friedländer¹⁾ erwähnte, nicht krystallisirende Salze.

Das Pikrat wurde beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure als zähe Masse erhalten. Löst man dieselbe in Chloroform und setzt Petroleumäther bis zur Trübung zu, so krystallisirt das Pikrat in kurzen, bei ca. 114° schmelzenden Säulen aus. Dasselbe ist wegen seiner leichten Dissociation nicht ganz rein zu erhalten, weshalb die Analysen nur annähernde Werthe gaben.

0.1522 g Sbst.: 16.6 ccm N (18°, 710.5 mm). — 0.1331 g Sbst.: 14.3 ccm N (19.5°, 722.5 mm).

$C_{21}H_{20}O_7N_4$. Ber. N 12.7. Gef. N 11.7, 11.7.

Nitro-äthyl-benzyl-anilin.

Aethylbenzylanilin liefert nach der von Groll²⁾ beim Dimethylanilin angewendeten Nitrirungsmethode zwei Nitroproducte von denen das eine in orangegelben Prismen vom Schmp. 69°, das andere in citronengelben Rhomben vom Schmp. 67° krystallisirt.

Zum Zwecke der Nitrirung werden in 1 kg mittels Kältemischung gekühlte concentrirte Schwefelsäure allmählich 50 g Aethylbenzylanilin unter Umrühren eingetragen. Zur klaren Lösung lässt man nun ein vorher gekühltes Gemisch von 25 g Salpetersäure (38° Bé) und 100 g concentrirte Schwefelsäure tropfenweise zufließen, wobei Sorge zu tragen ist, dass die Temperatur + 5° nicht übersteigt. Nach ungefähr 15-stündigem Stehen giebt man das Reactionsgemisch unter Umrühren in 2.5 L Eiswasser, wobei eine ganz schwache, gelbe Trübung eintritt. Auf Zusatz von gepulverter Krystallsoda zur sauren Lösung scheidet sich auf der Oberfläche ein anfangs öliges, rothbraunes Körper ab, der aber nach einiger Zeit erstarrt. Der Krystallkuchen kann leicht vom abgeschiedenen Glaubersalz abgenommen werden und liefert, aus einem Gemenge von Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt hellbraune Krystalle. Zur weiteren Reinigung wird das so erhaltene Product mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, wobei orangegelbe, bei 69° schmelzende Prismen erhalten werden. Aus den alkoholischen Mutterlaugen kann durch Concentriren derselben in geringer Menge ein citronengelbes, in Rhomben krystallisirendes Nitroderivat vom Schmp. 67° erhalten werden, welches jedoch bis jetzt noch nicht näher untersucht wurde.

Das bei 69° schmelzende Nitroäthylbenzylanilin ist nach den Analysenresultaten ein Mononitroderivat.

¹⁾ P. Friedländer, diese Berichte 22, 588 [1889].

²⁾ Groll, diese Berichte 19, 198 [1886].

0.2988 g Sbst.: 0.753 g CO₂, 0.1748 g H₂O. — 0.154 g Sbst.: 0.3953 g CO₂, 0.098 g H₂O. — 0.1779 g Sbst.: 18 ccm N (17°, 712 mm).

C₁₅H₁₆O₂N₂. Ber. C 70.31, H 6.25, N 10.94.
Gef. » 70.00, » 6.49, » 11.21.

Salzsaures Salz. Mit verdünnter Salzsäure liefert das Mono-nitroäthylbenzylanilin ein schneeweisses Salz, das aus Chloroform (oder Chloroform-Petroleumäther) umkrystallisirt werden kann. Schmp. 186°. Es ist darin sehr leicht löslich, zum Unterschied von analogen salzsauren Salzen, die in Chloroform schwer oder unlöslich sind.

0.1322 g Sbst.: 0.0668 g AgCl.

C₁₅H₁₆O₂N₂.HCl. Ber. Cl 12.14 Gef. Cl 12.50.

Das Pikrat krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Säulen. Schmp. 131°.

0.1238 g Sbst.: 17 ccm N (20°, 720 mm).

C₂₁H₁₉O₉N₅. Ber. N 14.43. Gef. N 14.73.

Durch Oxydation des bei 69° schmelzenden Nitroäthylbenzylanilins erhielten wir *m*-Nitrobenzoësäure.

m-Amido-äthyl-benzyl-anilin.

12 g Mononitroäthylbenzylanilin werden in 35 g concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst und in die noch heisse, salzsaure Lösung allmählich 10 g Zinngranalien eingetragen. Es scheidet sich dabei ein gelbes Oel ab, welches beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Nach dem Versetzen mit Alkali und Ausäthern hinterbleibt die neue Base als dickes, hellbraunes Oel, welches unter 57—58 mm Druck bei 261—262° destillirt und dabei nahezu farblos erhalten wird.

0.1553 g Sbst.: 0.452 g CO₂, 0.1146 g H₂O. — 0.1961 g Sbst.: 22.8 ccm N (18°, 721.5 mm).

C₁₅H₁₈N₂. Ber. C 79.64, H 7.97, N 12.4.

Gef. » 79.49, » 8.20, » 12.6.

Salzsaures Salz. Trocknes Salzsäuregas fällt aus der ätherischen Lösung der Base nahezu weisses, pulveriges, salzsaures Salz, welches aus Alkohol-Aether krystallisirt erhalten werden kann. Schmp. 188—190°.

0.1134 g Sbst.: 0.1077 g AgCl.

C₁₅H₁₈N₂(HCl)₂. Ber. Cl 23.7. Gef. Cl 23.5.

Nitroso-äthyl-benzyl-anilin.

Die Darstellungsweise des Nitrosoäthylbenzylanilins ist der des *p*-Nitrosodimethylanilins analog.

Zu diesem Zwecke werden 100 g Aethylbenzylanilin in 350 g Salzsäure von 20 pCt. gelöst und die auf 3° abgekühlte Lösung mit einer starken Auflösung von 40 g Natriumnitrit versetzt. Das sich ab-

scheidende, rothbraune, ölige, salzsaure Salz des Nitrosoäthylbenzyl-anilins wurde wegen seiner Unbeständigkeit nicht isolirt, sondern es wurde das ganze Reaktionsgemisch mit Natriumcarbonatlösung übersättigt und das abgeschiedene Nitrosoproduct mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers an der Luft hinterbleibt die Nitrosoverbindung in stahlblauen, bei 62° schmelzenden Krystallen. Die Ausbeute betrug 80 g, d. s. 70 pCt. der theoretischen.

0.1679 g Sbst.: 0.4604 g CO₂, 0.1042 g H₂O. — 0.1501 g Sbst.: 16.4 ccm N (20°, 728 mm).

C₁₅H₁₆ON₂. Ber. C 75.0, H 6.66, N 11.66.
Gef. » 74.8, » 6.89, » 12.00.

Kocht man das Nitrosoäthylbenzylanilin mit starker Salzsäure, so entsteht, neben viel Benzaldehyd und einer öligen Base, ein in Nadeln krystallisirender, bei 216° schmelzender Körper, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

p-Amido-äthyl-benzyl-anilin.

Behufs Reduction des Nitrosoäthylbenzylanilins wurden 20 g desselben in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst, die Lösung erkalten lassen und unter Eiskühlung bis zur Entfärbung in kleinen Portionen ca. 20 g Zinkstaub eingetragen. Nach dem Abfiltriren des überschüssigen Zinkstaubs wurde alkalisch gemacht und die freiwerdende Base ausgeäthert. Dieselbe stellt ein fast farbloses, dickes Oel vor, welches unter 21 mm Druck bei 225° unzersetzt siedet.

0.1638 g Sbst.: 0.4772 g CO₂, 0.1213 g H₂O. — 0.2505 g Sbst.: 30.8 ccm N (18°, 727 mm).

C₁₅H₁₅N₂. Ber. C 79.64, H 7.97, N 12.83.
Gef. » 79.45, » 8.22, » 13.16.

Das salzsaure Salz des Amidoäthylbenzylanilins scheidet sich beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als weisser, sehr hygroskopischer Niederschlag ab.

Das Oxalat lässt sich leicht durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit einer alkoholischen Auflösung von wasserfreier Oxalsäure als weisses, krystallinisches Pulver erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt es den Schmp. 168—169°.

0.1501 g Sbst.: 0.3544 g CO₂, 0.0871 g H₂O. — 0.1298 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 711.5 mm).

C₁₅H₁₈N₂·C₂H₂O₄. Ber. C 64.55, H 6.30, N 8.87.
Gef. » 64.40, » 6.44, » 9.29.

Die Benzoylverbindung krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 124°. 0.1273 g Sbst.: 0.3722 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.1718 g Sbst.: 14.8 ccm N (21°, 713 mm).

C₂₂H₂₂N₂O. Ber. C 80.00, H 6.66, N 8.5.

Gef. » 79.74, » 6.90, » 9.1.

München, den 25. März 1902.

203. G. Barger: Saponarin, ein neues, durch Jod blau gefärbtes Glykosid aus Saponaria.

(Eingegangen am 24. März 1902.)

In der botanischen Literatur der Jahre 1857 und 1858 findet man einige Angaben über das Vorkommen »formloser, löslicher Stärke« in Pflanzen. Die Untersuchung wurde 1886 mikrochemisch von J. Dufour¹⁾ fortgeführt. Er fand das sogenannte »amidon soluble« in etwa 20 Arten und sprach die Vermuthung aus, dass man hier, trotz der intensiven Blaufärbung mit Jod, es garnicht mit Stärke zu thun habe; er konnte aber auf mikrochemischem Wege kein Licht auf die wahre Natur des Körpers werfen.

Später fing der leider früh verstorbene Assistent am hiesigen botanischen Institut, G. Clautriau, auf Anregung des Hrn. Prof. L. Errera, die makrochemische Untersuchung an; seine Reise nach Indien und sein Tod liessen ihn aber die Arbeit nicht zu Ende führen; es wurde nichts darüber von ihm veröffentlicht. Als Material für die gegenwärtige Untersuchung wird *Saponaria officinalis* L. benutzt; die betreffende Substanz dürfte daher Saponarin genannt werden. Ich möchte aber sofort daran erinnern, dass nach Dufour die nämliche (oder eine ähnliche Substanz) in mindestens 20 Pflanzenarten vorkommt.

Zur Darstellung des Saponarins werden getrocknete Blätter von *Saponaria officinalis* mit Wasser gekocht, das Extract filtrirt, eingengt, mit Essigsäure angesäuert und dann während einiger Tage sich selber überlassen. Am Boden des Gefässes sammelt sich alsdann ein schmutzig weisser Niederschlag, der fast vollständig aus Saponarin besteht. Die rohe Substanz wird durch wiederholtes Auflösen in Natriumcarbonat und Fällen mit Essigsäure gereinigt und kann schliesslich aus Wasser krystallisirt werden. So erhält man eine weisse, flockige Masse, die aus sehr kleinen, 4—7 μ langen, im polarisirten Lichte doppeltbrechenden Nadelchen besteht.

¹⁾ Bull. Soc. vaud. des sciences naturelles, vol. XXI, No. 93. Lausanne 1886.