

0.1505 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N$. Ber. N 7.91. Gef. N 7.36.

Während die Allylanthranilsäure bis jetzt noch nicht beschrieben wurde, existirt eine isomere Säure, die Propylidenanthranilsäure, die von Niementowski und Orzechowski¹⁾ aus Anthranilsäure und Propionaldehyd dargestellt wurde. Dieselbe ergab merkwürdiger Weise bei der Stickstoffbestimmung die gleiche Differenz wie unsere Säure, 7.34 pCt. Stickstoff statt 7.91. Worauf dies zurückzuführen ist, bleibt noch aufzuklären.

512. L. Spiegel, N. Munblit und H. Kaufmann:
Ueber Aether der Aminokresole und deren Derivate.

(Eingegangen am 4. August 1906.)

Vor einigen Jahren haben Spiegel und Sabbath²⁾ bei Aethern des *p*-Aminophenols den ausschlaggebenden Einfluss der Aethylgruppe in physiologischer Beziehung gezeigt, insofern als von einer ganzen Reihe von Aethern des *p*-Oxyphenylcarbamids nur der Aethyläther (Dulcin) ausgesprochen süßen Geschmack aufwies. Im Verfolg dieser Studie tauchten zwei Fragen auf: 1. Sind Kernhomologe des Dulcins diesem gleichwerthig? 2. Lässt sich eine durch die Kernsubstitution etwa eingetretene Verschiebung durch Aenderung des ätherificirenden Alkyls ausgleichen? Beide Fragen müssen nach den vorliegenden Resultaten verneinend beantwortet werden. Die Beschäftigung mit ihnen gab Gelegenheit, das bisher sehr dürftige Material über Nitro- und Amino-Kresoläther und Derivate dieser zu erweitern.

Von den Ausgangsmaterialien wurden das 3- und 5-Nitro-2-kresol nach dem Verfahren von Hofmann und v. Miller³⁾ dargestellt; die Reinigung des 3-Nitro-2-kresols erforderte wiederholtes Destilliren mit Wasserdampf zur Befreiung von dem trotz der niedrigen Nitrirungstemperatur (—15°) gleichzeitig entstandenen Dinitrokresol. Es zeigte schliesslich, aus Benzin umkrystallisirt, den richtigen Schmp. 69.5°. Behufs Darstellung der Aether wurde es in das Kaliumsalz verwandelt, das aus heisser, concentrirter Lösung sich beim Erkalten in schön scharlachrothen Krystallen abschied.

Die Reinigung des 5-Nitro-2-kresols erfolgte nach den Angaben von Hirsch⁴⁾. Das erhaltene Product zeigte, je nachdem es aus

¹⁾ Diese Berichte 28, 2813 [1895].

²⁾ L. Spiegel und S. Sabbath, diese Berichte 34, 1938 [1901].

³⁾ A. W. Hofmann und W. v. Miller, diese Berichte 14, 568 [1881].

⁴⁾ R. Hirsch, diese Berichte 18, 1512 [1885].

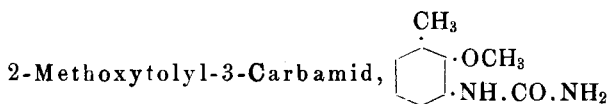
Wasser oder aus Benzin umkrystallisirt wurde, die von diesem Autor angegebenen Schmelzpunkte (82—85° bzw. 79—80°), während Nevile und Winther¹⁾ es aus 5-Nitro-2-toluidin vom Schmp. 94.6—95° gewonnen haben wollen. Das Kaliumsalz dieses Nitrokresols ist bräunlich.

Zur Darstellung des 4-Nitro-2-kresols wurde *o*-Toluidin nach der Vorschrift von Noelting und Collin²⁾ nitriert und das erhaltene 4-Nitro-2-toluidin nach der Vorschrift von Witt, Noelting und Grandmougin³⁾ in das entsprechende Kresol verwandelt. Das hierbei gleichzeitig entstehende Nitroindazol wird nach dieser Vorschrift dadurch beseitigt, dass es aus der alkalischen Lösung beider Körper durch Kohlensäure gefällt wird. Uns erwies es sich bei Verarbeitung grösserer Mengen vortheilhafter, das Gemenge mit einem Ueberschusse von Natriumcarbonatlösung zu kochen. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte dann das in Lösung gegangene Nitroindazol heraus, während das Nitrokresol gelöst blieb und, aus der kalt filtrirten Lösung durch Schwefelsäure gefällt, nach Umkrystallisiren aus Lignoïn sofort den richtigen Schmelzpunkt (117°) zeigte. Für die weitere Verarbeitung wurde von diesem Nitrokresol vorwiegend das Natriumsalz benutzt, das eine rein rothgelbe Farbe besitzt.

Die Darstellung der Nitrokresoläther erfolgte meist nach der auch von Spiegel und Sabbath mit gutem Erfolge benutzten Methode von Riess⁴⁾, auf der Umsetzung der Alkalisalze mit Halogenalkyl beruhend. Zur Reduction wurde fast in allen Fällen Zinn und Salzsäure verwendet.

Derivate des 3-Nitro-2-Kresols und des 3-Amino-2-Kresols.

(Bearbeitet von N. Munblit.)



Die Methyläther des *o*-Nitrokresols und *o*-Aminokresols sind bereits von Hofmann und v. Miller dargestellt worden. Es ist dazu nur zu bemerken, dass der Nitrokresoläther, entgegen deren Angabe, auch bei Gegenwart von Methylalkohol in guter Ausbeute gewonnen werden kann, wenn man mit der Temperatur nicht zu hoch geht. Wir erhitzen 30 g *o*-Nitrokresolkalium mit 30 g Jodmethyl und 25 g Methylalkohol auf 115° und erhielten hieraus 20 g Methyläther. Der hieraus

¹⁾ Nevile und Winther, diese Berichte 15, 2978 [1882].

²⁾ Noelting und Collin, diese Berichte 17, 265 [1884].

³⁾ Witt, Noelting und Grandmougin, diese Berichte 23, 3636 [1890].

⁴⁾ J. Riess, diese Berichte 3, 780 [1870].

gewonnene *o*-Aminokresolmethyläther wurde durch Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung in das Chlorhydrat verwandelt, das, aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt, weisse, an der Luft sich leicht bläulich färbende Kryställchen vom Schmp. 168°, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, bildet.

0.2644 g Sbst.: 0.2200 g AgCl.

$C_8H_{12}ONCl$. Ber. Cl 20.46. Gef. Cl 20.57.

Je 1 g dieses Salzes wurde, in 25 ccm Wasser gelöst, mit 0.7 g Harnstoff einige Stunden im Wasserbade erhitzt, die Lösung heiss filtrirt und der Rückstand noch mit Wasser ausgekocht. Die Filtrate scheiden beim Erkalten das Carbamid aus, das durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung entfärbt wurde. Nach Versetzen der alkoholischen Lösung mit genügenden Mengen heissen Wassers wurde es beim Erkalten in farblosen Blättchen gewonnen, die in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser aber fast garnicht löslich sind, bei 150° schmelzen und nicht süß schmecken.

0.1997 g Sbst.: 0.4381 g CO_2 , 0.1205 g H_2O . — 0.2002 g Sbst.: 27.31 ccm N (19.5°, 768.5 mm).

$C_9H_{12}O_2N_2$. Ber. C 60.00, H 6.67, N 15.55.

Gef. » 59.82, » 6.70, » 15.82.

2-Methoxytolyl-3-Thiocarbamid, $(CH_3)C_6H_3 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{NH.CS.NH}_2 \end{matrix}$.

Wässrige Lösung von 8 g salzsaurem *o*-Aminokresolmethyläther wurde allmählich unter Schütteln mit wässriger Lösung von 3.51 g Ammoniumrhodanat versetzt, die Mischung zur Trockne gebracht, der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen und die mit Thierkohle entfärbte alkoholische Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. So wurden kleine, farblose Krystalle vom Schmp. 137°, leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, gewonnen.

0.1902 g Sbst.: 0.2232 g $BaSO_4$. — 0.1906 g Sbst.: 22.3 ccm N (20°, 752 mm). — 0.1905 g Sbst.: 22 ccm N (16°, 769.5 mm).

$C_9H_{12}ON_2S$. Ber. S 16.33, N 14.29.

Gef. » 16.11, » 13.24, 13.64.

3-Nitro-2-Kresoläthyläther, $(CH_3)C_6H_3 \begin{matrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$. Dieser

Aether ist bereits von Staedel¹⁾ dargestellt und lediglich als flüssig beschrieben worden. Wir erhielten ihn durch Erwärmen des Nitrokresolkaliums mit Aethylbromid und Aethylalkohol auf dem Wasserbade, bis die rothe Farbe des Salzes verschwunden war, was etwa 16 stündiges Erhitzen erforderte. Nach Verjagen des Alkohols wurde der Rückstand mit Aether ausgezogen, die Lösung zur Entfernung

¹⁾ Staedel, Ann. d. Chem. 217, 50.

noch vorhandenen Nitrokresols mit schwach alkalischem Wasser geschüttelt, bis dieses sich nicht mehr färbte. Nach Abdampfen des Aethers wurde der Rückstand mit Wasserdampf destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, das ätherische Extract nach Trocknen über Chlorcalcium vom Lösungsmittel befreit. Es hinterblieb ein gelbes Oel, das bei 249–250° siedet.

0.2155 g Sbst.: 0.4665 g CO₂, 0.1237 g H₂O. — 0.2329 g Sbst.: 16.8 ccm N (22°, 757.5 mm).

C₉H₁₁O₃N. Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.73.

Gef. » 59.04, » 6.38, » 8.14.

3-Amino-2-Kresoläthyläther, (CH₃)C₆H₃ $\left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$, wurde aus der in Alkohol gelösten Nitroverbindung durch Zinn und Salzsäure hergestellt, durch Destillation der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf und Ausäthern gewonnen. Er resultirte hierbei als schwach gelblich gefärbtes Oel.

0.2978 g Sbst.: 0.7721 g CO₂, 0.2326 g H₂O. — 0.1345 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 749 mm).

C₉H₁₃ON. Ber. C 71.52, H 8.61, N 9.27.

Gef. » 70.74, » 8.68, » 9.64.

Das Chlorhydrat, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich, schmilzt bei 189°, färbt sich an der Luft röthlich.

0.1876 g Sbst.: 0.1438 g AgCl.

C₉H₁₃ON.HCl. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 18.95.

2-Aethoxytolyl-3-Carbamid, (CH₃)C₆H₃ $\left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH.CO.NH}_2 \end{array} \right.$, analog der Methoxyverbindung gewonnen, krystallisirt in farblosen Nadelchen vom Schmp. 183°, fast unlöslich in kaltem Wasser, ohne süßen Geschmack.

0.2000 g Sbst.: 25.8 ccm N (21°, 762 mm).

C₁₀H₁₄O₂N₂. Ber. N 14.43. Gef. N 14.73.

2-Aethoxytolyl-3-Thiocarbamid, (CH₃)C₆H₃ $\left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH.CS.NH}_2 \end{array} \right.$, bildet farblose, in Alkohol leicht, in Wasser fast garnicht lösliche Krystalle vom Schmp. 140°.

0.2052 g Sbst.: 24.1 ccm N (21°, 759 mm). — 0.1950 g Sbst.: 0.2138 g BaSO₄.

C₁₀H₁₄ON₂S. Ber. N 13.35, S 15.05.

Gef. » 13.33, » 15.24.

3-Nitro-2-Kresolpropyläther, (CH₃)C₆H₃ $\left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{NO}_2 \end{array} \right.$. Die Umsetzung zwischen Nitrokresolkalium und Propylbromid in propylalkoholischer Lösung verläuft bei 140° in zweitägiger Operation noch

nicht in merklichem Maasse. Durch 15-stündiges Erhitzen auf 160° wurde sie vollendet. Der Aether wird in gleicher Weise wie der Aethyläther gereinigt, ist wie dieser ein gelbliches Oel, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Er siedet bei 210—212°.

0.1615 g Sbst.: 0.3632 g CO₂, 0.0979 g H₂O. — 0.2252 g Sbst.: 14.4 ccm N (21°, 764 mm).

C₁₀H₁₃O₃N. Ber. C 61.54, H 6.67, N 7.18.
Gef. » 61.34, » 6.74, » 7.32.

3-Amino-2-Kresolpropyläther, (CH₃)C₆H₃ < $\begin{matrix} \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, wurde wie der Aethyläther erhalten, bildet eine farblose, an der Luft sich aber schnell schwach röthlich färbende, ölige Flüssigkeit.

0.2198 g Sbst.: 0.5820 g CO₂, 0.1830 g H₂O. — 0.2231 g Sbst.: 17.79 ccm N (22.8°, 761.5 mm).

C₁₀H₁₅ON. Ber. C 72.21, H 9.25, N 9.0.
Gef. » 72.73, » 9.09, » 8.48.

Das salzsaure Salz schmilzt bei 178°.

0.2188 g Sbst.: 0.1550 g AgCl.

C₁₀H₁₅ON.HCl. Ber. Cl 17.61. Gef. Cl 17.51.

2-Propyloxytolyl-3-Carbamid, (CH₃)C₆H₃ < $\begin{matrix} \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{NH.CO.NH}_2 \end{matrix}$, krystallisirt aus der mit Wasser verdünnten, alkoholischen Lösung in farblosen Nadeln, in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser fast gar nicht löslich, nicht süß schmeckend.

0.1985 g Sbst.: 24.91 ccm N (23.5°, 752 mm).

C₁₁H₁₆O₂N₂. Ber. N 13.46. Gef. N 13.96.

2-Propyloxytolyl-3-Thiocarbamid, (CH₃)C₆H₃ < $\begin{matrix} \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{NH.CS.NH}_2 \end{matrix}$.

Weisse Krystalle vom Schmp. 124°, leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser löslich.

0.2301 g Sbst.: 0.2362 g BaSO₄. — 0.1960 g Sbst.: 21.3 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₁H₁₆ON₂S. Ber. S 14.29, N 12.50.
Gef. » 14.09, » 12.30.

3-Nitro-2-Kresolallyläther, (CH₃)C₆H₃ < $\begin{matrix} \text{OC}_3\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$. Beim Erhitzen von Nitrokresolalkalium, Allyljodid und Allylalkohol auf 160°, die bei der Darstellung des Propyläthers nothwendig befundene Temperatur, trat alsbald Zersetzung unter Abscheidung von kohligen Massen ein. Auch bei 140° war die Zersetzung noch ziemlich erheblich. Ein befriedigendes Resultat wurde dagegen durch 2-tägiges Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhalten. Zur Befreiung des Reactionsproductes von überschüssigem Allyljodid war

wiederholtes fractionirtes Destilliren mit Wasserdampf erforderlich, der zunächst wesentlich das Jodid überreist. Der Nitrokresolallyl-äther wurde als gelbes, in Alkohol wie in Aether leicht lösliches Oel gewonnen.

0.1799 g Sbst.: 0.4088 g CO₂, 0.0929 g H₂O. — 0.1959 g Sbst.: 12.5 ccm N (21°, 766 mm).

C₁₀H₁₁O₃N. Ber. C 62.17, H 5.69, N 7.25.

Gef. » 61.98, » 5.74, » 7.33.

3-Amino-2-Kresolallyl-äther, (CH₃)C₆H₃ < $\begin{matrix} \text{OC}_3\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$. Röthlich gefärbtes, mit Wasserdampf flüchtiges Oel, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in Wasser.

0.1484 g Sbst.: 0.3942 g CO₂, 0.1064 g H₂O. — 0.1952 g Sbst.: 13.9 ccm N (21.5°, 763.5 mm).

C₁₀H₁₃ON. Ber. C 73.61, H 7.97, N 8.58.

Gef. » 72.45, » 7.97, » 8.14.

Das Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als Oel ab und kann dann auch nicht durch die gewohnte Behandlung mit Alkohol und Aether zur Krystallisation gebracht werden; krystallinisch wurde es durch vorsichtigen Zusatz einer ätherischen Salzsäurelösung zur ätherischen Lösung der Base gewonnen, wonach auch das Umkrystallisiren in gewohnter Weise vor sich gehen konnte. Das Salz schmilzt bei 160°, ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

0.24815 g Sbst.: 0.1820 g AgCl.

C₁₀H₁₃ON.HCl. Ber. Cl 17.79. Gef. Cl 18.13.

2-Allyloxytolyl-3-Carbamid, (CH₃)C₆H₃ < $\begin{matrix} \text{OC}_3\text{H}_5 \\ \text{NH.CO.NH}_2 \end{matrix}$.

Diese Verbindung liess sich nicht nach der bei den bisher beschriebenen Harnstoffen benutzten Methode, durch Erhitzen des Aminokresoläthers mit Harnstoff, gewinnen. Es wurde deshalb das Chlorhydrat der Aminoverbindung mit Kaliumisocyanat in wässriger Lösung behandelt, der beim Eindampfen der Lösung erhaltene Rückstand mit absolutem Alkohol extrahirt und die mit Thierkohle behandelte, durch Destillation concentrirte alkoholische Lösung heiss mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Es krystallisirten beim Erkalten farblose Nadeln vom Schmp. 137°, fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, sowie in Alkohol.

0.1400 g Sbst.: 16.2 ccm N (13°, 768 mm).

C₁₁H₁₄O₂N₂. Ber. N 13.59. Gef. N 13.82.

2-Allyloxytolyl-3-Thiocarbamid, (CH₃)C₆H₃ < $\begin{matrix} \text{OC}_3\text{H}_5 \\ \text{NH.CS.NH}_2 \end{matrix}$,

krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich leicht löslich ist, beim Erkalten in feinen Nadeln vom Schmp. 130°.

0.1934 g Sbst.: 0.2016 g BaSO₄. — 0.1909 g Sbst.: 20.9 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₁H₁₁ON₂S. Ber. S 14.41, N 12.61.
Gef. » 14.31, » 12.46.

3-Nitro-2-Kresolbenzyläther, (CH₃)C₆H₃ $\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$

Beim Erhitzen eines Gemisches von Nitrokresolkalium, Benzylchlorid und Alkohol auf 160°, wie auch schon bei 140° und 120°, trat Zersetzung unter Abscheidung kohligter Massen ein, ohne dass der gewünschte Aether erhalten wurde. Sehr glatt entstand dieser dagegen bei Wasserbadtemperatur. Von den letzten Spuren überschüssigen Benzylchlorids konnte er nicht durch Destillation mit Wasserdampf, sondern erst durch Erhitzen unter stark vermindertem Druck befreit werden. Er bildet ein röthlich gefärbtes Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, mit Wasserdampf nicht flüchtig.

0.2391 g Sbst.: 0.6166 g CO₂, 0.1198 g H₂O. — 0.1853 g Sbst.: 9.6 ccm N (12°, 754 mm).

C₁₄H₁₃O₃N. Ber. C 69.13, H 5.34, N 5.76.
Gef. » 70.33, » 5.57, » 6.09.

3-Amino-2-Kresolbenzyläther, (CH₃)C₆H₃ $\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$

Die Reduction der Nitroverbindung konnte durch Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure nicht bewirkt werden, da in der stark sauren Lösung jedesmal Verseifung eintrat. Schwefelammonium in alkoholischer Lösung blieb ohne Wirkung. Die Reduction gelang durch Eisen in sehr verdünnter (1-proc.) Essigsäure. Nach mehrstündigem Kochen wurde das Ungelöste mehrmals mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat von Alkohol befreit und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Filtrat wurde die Base als röthlich gefärbtes Oel gewonnen. Sie geht mit Wasserdampf nur ziemlich schwer über.

0.2300 g Sbst.: 0.6665 g CO₂, 0.1510 g H₂O. — 0.3580 g Sbst.: 20 ccm N (11°, 772 mm).

C₁₄H₁₅ON. Ber. C 78.87, H 7.04, N 6.57.
Gef. » 79.03, » 7.29, » 6.78.

Das Chlorhydrat wurde durch Versetzen der ätherischen Lösung der Base mit sehr verdünnter ätherischer Salzsäure gewonnen. Beim Umkrystallisiren ist Zusatz von Wasser zu vermeiden, da dieses schon bei gelindem Erwärmen dissociirend wirkt. Mit Alkohol, in welchem das Salz auch ziemlich leicht löslich ist, kann es bis gegen 80° erwärmt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Nach Zusatz genügender Mengen Aether zu einer solchen Lösung krystallisirt es beim Erkalten aus. Es schmilzt bei 178°.

0.2334 g Sbst.: 0.1321 g AgCl.

C₁₄H₁₅ON.HCl. Ber. Cl 14.23. Gef. Cl 14.00.

2-Benzylxytolyl-3-Carbamid, $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des eben beschriebenen Chlorhydrats musste bei der Darstellung des Harnstoffs höhere Temperatur vermieden werden. Es wurde eine alkoholische Lösung von 6 g des Chlorhydrats mit einer wässrigen Lösung von 1.95 g Kaliumisocyanat versetzt und die Mischung 12 Stunden lang auf 65° erhitzt. Aus der mit Thierkohle behandelten und filtrirten Lösung schied sich dann nach Zusatz von mehr Wasser das Carbamid in farblosen, bei 113° schmelzenden Krystallen ab. Es schmeckt ebenso wenig wie die anderen bisher beschriebenen Harnstoffderivate süß.

0.1940 g Subst.: 17.2 ccm N (18°, 753 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 10.94. Gef. N 10.15.

Derivat des 5-Amino-2-Kresols.

(Bearbeitet von N. Munblit.)

Der 5-Nitro-2-Kresoläthyläther, $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$, den Staedel¹⁾ durch Nitriren des *o*-Kresoläthers erhalten hatte, wurde durch mehrtägiges Erhitzen von 30 g 5-Nitro-2-Kresolkalium, 25 g Aethyljodid und 25 g Alkohol auf 130° in guter Ausbeute gewonnen. Aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildete er nahezu farblose (nach Staedel strohgelbe) Nadeln vom Schmp. 71°.

0.2008 g Subst.: 0.4435 g CO₂, 0.1133 g H₂O. — 0.1971 g Subst.: 14.53 ccm N (20.6°, 768.5 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 59.67, H 6.08, N 7.73.

Gef. » 60.23, » 6.26, » 8.49.

Durch Reduction dieser Verbindung gelangt man zu dem ebenfalls schon von Staedel²⁾ beschriebenen 5-Amino-2-Kresoläthyläther, einer öligen, mit Wasserdämpfen flüchtigen Substanz, deren gut krystallisirendes Chlorhydrat bei 210° schmilzt.

0.2026 g Subst.: 0.1542 g AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON} \cdot \text{HCl}$. Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 18.82.

2-Aethoxytolyl-5-Carbamid, $(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{H}_3 \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$

Das durch Erhitzen des beschriebenen Chlorhydrats mit Harnstoff in wässriger Lösung dargestellte Carbamid krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 158°, wenig

¹⁾ Staedel, Ann. d. Chem. 217, 155 [1883].

²⁾ Staedel, Ann. d. Chem. 217, 217 [1883].

löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol. Auch ihm fehlt der süsse Geschmack.

0.1966 g Sbst.: 25.85 ccm N (22.1^o, 764.5 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.98.

Derivate des 4-Nitro- (bezw. 4-Amino-) 2-Kresols.

(Bearbeitet von H. Kaufmann¹⁾.)

4-Nitro-2-Kresoläthyläther, $(CH_3)_6C_6H_3 \begin{matrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$. Reines,

völlig trocknes 4-Nitrokresolnatrium und Jodäthyl reagiren schon beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler annähernd quantitativ. Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich der neue Aether zunächst als Oel ab, das bei weiterem Abkühlen erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, flachen, in völlig reinem Zustande nahezu farblosen Nadeln vom Schmp. 61^o erhalten wird. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

0.1732 g Sbst.: 0.3798 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.2275 g Sbst.: 15.4 ccm N (13^o, 745 mm).

$C_9H_{11}O_3N$. Ber. C 59.63, H 6.12, N 7.75.

Gef. » 59.80, » 6.33, » 7.84.

4-Amino-2-Kresoläthyläther, $(CH_3)_6C_6H_3 \begin{matrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$. Die Re-

duction erfolgt am besten durch Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Das nach Verjagen des Alkohols durch Natronlauge ausgeschiedene Oel wurde mit Wasserdampf übergetrieben, aus dem Destillat ausgeäthert und nach Trocknen der Lösung mit Kali und Verjagen des Aethers durch Destillation gereinigt. Man erhält so zu etwa 70 pCt. der theoretischen Ausbeute ein hellgelbes, an der Luft sich leicht dunkel färbendes Oel, das in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erstarrt und bei 249—250^o siedet; leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.21625 g Sbst.: 0.5644 g CO₂, 0.1745 g H₂O. — 0.3027 g Sbst.: 24.3 ccm N (14^o, 737 mm). — 0.1543 g Sbst.: 12.6 ccm N (14^o, 739 mm).

$C_9H_{13}ON$. Ber. C 71.45, H 8.67, N 9.22.

Gef. » 71.18, » 9.03, » 9.15, 9.33.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus der Lösung des Aethers in verdünnter Salzsäure nach genügender Concentration in schönen, langen Nadeln, die aber stets in Folge partieller Zersetzung gelblich gefärbt sind. Rein weiss gewinnt man es durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Aether. In Wasser und Alkohol ist es leicht, in Aether nicht löslich. Schmp. 245^o.

¹⁾ Vergl. auch dessen Dissertation, Berlin 1906.

0.39625 g Sbst.: 0.30385 g AgCl.

$C_9H_{13}ON.HCl$. Ber. Cl 18.89. Gef. Cl 18.96.

2-Aethoxytolyl-4-Carbamid, $(CH_3)C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ NH.CO.NH_2 \end{array} \right.$,

wurde durch Umsetzung des beschriebenen Chlorhydrats mit Kaliumisocyanat gewonnen. Aus wenig Methylalkohol unter Zusatz von Thierkohle wiederholt umkrystallisirt, bildet es feine, farblose Nadeln vom Schmp. 161° , leicht löslich in Methyl- und mehr noch in Aethylalkohol, nicht in Wasser und Aether. Es ist geschmacklos.

0.2258 g Sbst.: 0.5116 g CO_2 , 0.15545 g H_2O . — 0.2324 g Sbst.: 29.4 ccm N (14° , 743 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 71.79, H 7.27, N 14.46.

Gef. » 71.79, » 7.70, » 14.55.

2-Aethoxytolyl-4-Thiocarbamid, $(CH_3)C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ NH.CS.NH_2 \end{array} \right.$,

wurde durch 8-stündiges Erhitzen des Aethoxytoluidinchlorhydrats mit der gleichen Menge Kaliumrhodanat und wenig Wasser auf 120° gewonnen, da bei 100° die Ausbeute nur sehr gering war. Auch so blieb sie noch weit hinter der theoretischen zurück. Aus Methylalkohol krystallisirt das Thiocarbamid in farblosen Nadeln vom Schmp. 198° , in diesem wie in Aethylalkohol leicht löslich, in Wasser schwer löslich. Es zeichnet sich durch intensiv bitteren Geschmack aus.

0.1649 g Sbst.: 0.1851 g $BaSO_4$. — 0.2253 g Sbst.: 25 ccm N (10° , 764 mm).

$C_{10}H_{14}ON_2S$. Ber. S 15.25, N 13.35.

Gef. » 15.41, » 13.36.

2-Aethoxytolyl-4-Hydrazin, $(CH_3)C_6H_3 \left\langle \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ NH.NH_2 \end{array} \right.$ 10 g

fein verriebenes Aethoxytoluidinchlorhydrat werden, in etwa 100 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 suspendirt, unter Eiskühlung mit concentrirter Kaliumnitritlösung diazotirt, wobei das Salz allmählich in Lösung geht. Bei Zusatz von 30 g Zinnchlorür, in 100 ccm Salzsäure gelöst, scheidet sich dann sofort das Chlorhydrat des Hydrazins als dicker Krystallbrei ab. Die Abscheidung der freien Base durch Zusatz von Natronlauge zu dem durch Coliren abgetrennten Salz muss wegen ihrer Unbeständigkeit unter Kühlung erfolgen. Sie wurde dann ausgeäthert, die ätherische Lösung mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und vorsichtig mit alkoholischer Salzsäure versetzt. Das dabei abgeschiedene Chlorhydrat wurde durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt, schliesslich aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt, wobei es in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. $185-186^\circ$ (unter Zersetzung) resultirte.

0.1655 g Sbst.: 0.1169 g AgCl.

$C_9H_{14}ON_2.HCl$. Ber. Cl 17.49. Gef. Cl 17.46.

Aus so gereinigtem Salze wurde schliesslich wieder die freie Base durch vorsichtige Zerlegung mit Natronlauge und Ausäthern gewonnen.

Sie ist ein Oel, das sehr leicht verharzt, sich an der Luft schon nach kurzer Zeit dunkelbraun färbt und sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Der Geruch ist sehr ähnlich dem des Phenylhydrazins. Sie ist wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, reducirt Silber- und Kupfer-Lösung schon in der Kälte.

0.1114 g Sbst.: 0.2683 g CO₂, 0.0882 g H₂O. — 0.1629 g Sbst.: 23.5 ccm N (13°, 760 mm).

C₉H₁₄ON₂. Ber. C 64.98, H 8.49, N 16.89.

Gef. » 65.68, » 8.86, » 17.05.

Beim Erhitzen des Chlorhydrats in Wasser mit Traubenzucker in Gegenwart von Natriumacetat entsteht das 2-Aethoxytolyl-4-d-Glucosazon in gelben, mikroskopischen Krystallen vom Schmp. 168°, unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

0.2027 g Sbst.: 0.4527 g CO₂, 0.1348 g H₂O.

C₂₄H₃₄O₆N₄. Ber. C 60.70, H 7.22.

Gef. » 60.91, » 7.44.

2-Aethoxytolyl-4-Urethan, (CH₃)C₆H₃ $\left\langle \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{NH.COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$, bildet sich alsbald auf Zusatz einer ätherischen Lösung von Chlorkohlensäureester zur ätherischen Lösung des Aminokresoläthers. Beim Verdunsten der mit verdünnter, wässriger Salzsäure geschüttelten ätherischen Lösung hinterbleibt es in langen, weissen Nadeln, die in reinem Zustande bei 68° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Aceton sehr leicht löslich sind.

0.2564 g Sbst.: 0.6094 g CO₂, 0.1714 g H₂O. — 0.2561 g Sbst.: 15.1 ccm N (21°, 762 mm).

C₁₂H₁₇O₃N. Ber. C 64.52, H 7.68, N 6.29.

Gef. » 64.82, » 7.49, » 6.73.

4-Nitrokresol-2-Glykoläther, (CH₃)(NO₂)C₆H₃.O.CH₂.CH₂.O.C₆H₃(NO₂)(CH₃). Dieser Aether wurde aus Nitrokresolnatrium und Aethylenbromid erhalten. Auch hier ging die Umsetzung schon bei der Siedetemperatur des Aethylalkohols vor sich. Nach etwa 8-stündigem Erhitzen war die anfangs rothe Farbe der alkoholischen Lösung in gelb umgeschlagen, während sich am Boden eine dunkle Abscheidung angesammelt hatte. Die filtrirte Lösung liess auf Zusatz von Wasser ein gelbes, bald erstarrendes Oel ausfallen, das als Nitrokresoläthyläther identificirt wurde; dessen Bildung ist offenbar auf eine vorangehende Umsetzung zwischen Aethylenbromid und Aethylalkohol zurückzuführen. Der Glykoläther konnte aus dem vorher erwähnten Bodensatz durch Extraction mit Benzol gewonnen

werden. Er bildet, aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt, kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 202° , die sich in Alkohol und Aether nur sehr schwer, leichter in Benzol lösen.

0.1218 g Sbst.: 0.2570 g CO_2 , 0.0559 g H_2O . — 0.1923 g Sbst.: 14 ccm N (14° , 760 mm). — 0.1761 g Sbst.: 12.6 ccm N (11° , 762 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$. Ber. C 57.79, H 4.86, N 8.45.

Gef. » 57.55, » 5.14, » 8.57, 8.56.

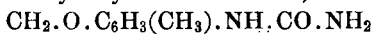
4-Amino-2-Kresolglykoläther, $(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)$. Die Reduction der Nitroverbindung wurde in derselben Weise ausgeführt, wie beim Aethyläther, ging aber in Folge der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials sehr langsam vor sich. Auf Zusatz von Natronlauge zu der erkalteten Mischung fiel die Base in fester Form aus. Sie wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus Benzol umkrystallisirt. Hierbei wird sie in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 129° gewonnen, die sich in Wasser nicht, in Alkohol und Aether ziemlich schwer, leichter in Benzol lösen. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

0.1647 g Sbst.: 0.4264 g CO_2 , 0.1128 g H_2O . — 0.1417 g Sbst.: 12.7 ccm N (20° , 764 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 70.53, H 7.40, N 10.31.

Gef. » 70.61, » 7.67, » 10.31.

2-Aethylendioxytolyl-4-Harnstoff,



Das salzsaure Salz des Aminokresolglykoläthers, durch Zusatz von concentrirter Salzsäure zur Lösung der Base in verdünnter Salzsäure gewonnen, wurde in wässriger Lösung mit Kaliumisocyanat einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Eindampfen zur Trockne, Extrahiren des Rückstandes mit Alkohol und Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung wurde der Harnstoff als gelbes, krystallinisches Pulver erhalten. Es gelang nicht, ihn aus irgend einem Lösungsmittel zu einer wirklichen Krystallisation zu bringen. Die Reinigung erfolgte durch wiederholtes Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser. Er schmilzt bei 218° , ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Auch dieser Harnstoff besitzt keinen süßen, sondern schwach bitteren Geschmack.

0.1022 g Sbst.: 0.2267 g CO_2 , 0.0589 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 60.28, H 6.19.

Gef. » 60.49, » 6.45.

Berlin, Chemische Abtheilung des Pharmakologischen Instituts.