

sehr schnell Salzsäure abgibt und daher nicht analysenrein erhalten werden konnte. Ein Ueberschuss von Salzsäure verwandelt das Salz in eine grüne, amorphe Substanz.

Nitrosamin, $C_{14}H_{12}N.NO$. 0,5 g o-Imidodibenzyl werden in 10 ccm absolutem Aether gelöst und abwechselnd im Laufe einer halben Stunde mit 2 g Eisessig und 0,4 g fein gepulvertem Nitrit in kleinen Portionen unter guter Kühlung versetzt. Nach drei- bis vierstündigem Stehen in Eiswasser giesst man die gelbe Aetherlösung von dem Natriumacetat ab, das man noch mehrmals mit Aether wäscht, schüttelt den Aether gut mit Soda durch und lässt ihn freiwillig verdunsten. Das Nitrosamin krystallisirt aus Aether in kleinen, gelben Nadeln und schmilzt bei 120° .

0,1454 g gaben 16,3 ccm Stickgas bei 11° und 717 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{12}N_2O$	
N	12,50	12,60

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Nitrosamin mit blauer Farbe, wie das Nitrosodiphenylamin, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird salpetrige Säure frei.

Versuche mit o- und p-Nitrobenzylchlorid;

von *Johannes Thiele* und *Otto Dimroth*.

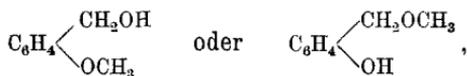
Theoretischer Theil.

Nachstehende Arbeit besteht aus mehreren nur ziemlich lose zusammenhängenden Theilen, die nicht ursprünglich geplant waren, sondern sich aus einzelnen Beobachtungen entwickelt haben, wie dies im Folgenden näher auseinandergesetzt werden soll.

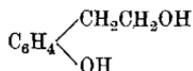
O. Bernheimer¹⁾ hat aus den Röstproducten des Kaffees einen Körper dargestellt, den er als *Caffeol* bezeichnet und

¹⁾ Monatsh. f. Chem. **1**, 460.

für den Träger des Kaffeearomas ansieht. Er schreibt seinem Caffeel die Formel eines Saligeninmethyläthers zu, entweder



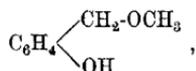
als dritte Möglichkeit stellte er die Formel



auf.

Erstere Verbindung von Cannizaro und Körner²⁾, hierauf von Bötsch³⁾ synthetisch dargestellt, zeigte sich verschieden von dem Bernheimer'schen Körper.

Wir haben nun den anderen *Methyläther des Saligenins*, den *o*-Oxybenzylmethyläther,



dargestellt, und gefunden, dass er trotz mancher Aehnlichkeit mit dem Caffeel Bernheimer's, doch bestimmt davon verschieden ist⁴⁾. Vor allem hat er nicht den Geruch des gebrannten Kaffees, sondern riecht eher dem Guajacol ähnlich und ist nur im Vacuum destillirbar. (Caffeel Bernheimer siedet unter gewöhnlichem Drucke bei 195—198°.) Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke spaltet der Aether unter Verharzung Methylalkohol ab.

Wir gingen aus vom *o*-Nitrobenzylchlorid, welches wir durch Natriummethylat in den *o*-Nitrobenzylmethyläther umwandelten. Dabei entstehen nur wenige Procente Dinitrostilben,

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 436.

³⁾ Monatsh. f. Chem. **1**, 621.

⁴⁾ Diese Untersuchungen waren schon abgeschlossen, als H. Jaekle die Resultate einer erneuten Untersuchung über die Röstproducte des Kaffees veröffentlichte (Inaug.-Dissert., München 1898, Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel, **I**, 457), in welcher er nachwies, dass ein Körper von den Eigenschaften des Bernheimer'schen Caffeols aus Kaffeedestillat überhaupt nicht zu isoliren ist. Jedenfalls dürfte also der von Bernheimer als Caffeel bezeichnete Körper nicht regelmässig beim Rösten des Kaffees entstehen, kann also nicht die Ursache des Kaffeearomas sein.

während bekanntlich äthylalkoholisches Kali diesen Körper als *Hauptproduct* liefert⁵⁾.

Unter den Nebenproducten findet sich aber auch hier reichlich *o-Nitrobenzyläthyläther*, so dass die neuere Annahme von Nef⁶⁾, es entstehe keine Spur dieser Aether, wenigstens für das *o*-Derivat falsch ist. Auch wenn man Lösungen von Kali in Propyl-, *i*-Butyl- und Amylalkohol verwendet, überwiegt die Bildung von Dinitrostilben.

Reduction wandelt beide Nitroäther in die entsprechenden Amidoverbindungen, *o-Amidobenzylmethyläther* und *o-Amidobenzyläthyläther*, um. In sehr eigenthümlicher Reaction wurden beide Amidoäther auch direct aus *o*-Nitrobenzylchlorid durch Reduction mit äthyl- oder methylalkoholischer Zinnchlorürlösung gewonnen. Es wäre hierbei *o*-Amidobenzylchlorid oder allenfalls *o*-Toluidin zu erwarten gewesen. Ueber die Diazoverbindung hinweg liessen sich beide Amidoäther in die Oxyverbindungen, *o-Oxybenzyläthyläther* und *o-Oxybenzylmethyläther* verwandeln, von denen der letztere mit dem Cafföol hätte identisch sein sollen.

Im Anschlusse daran stellten wir noch den *o-Nitrobenzylphenyläther* und *o-Nitrobenzyl-o-nitrophenyläther* dar (letzterer schon von Lellmann und N. Mayer⁷⁾ dargestellt) und reducirten dieselben zum *o-Amidobenzylphenyläther* und *o-Amidobenzyl-o-amidophenyläther*. Die Reduction dieser Körper wird einigermaassen erschwert durch die Säureempfindlichkeit der entsprechenden Amidoäther in unreinem Zustande⁸⁾ und erfordert eine besondere Auswahl des anzuwendenden Reduktionsmittels. Von Kumpf⁹⁾ und Frische¹⁰⁾ ist die Reduction anderer nitrirter Phenylbenzyläther vergeblich versucht worden.

⁵⁾ Bischoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2072.

⁶⁾ Diese Annalen **298**, 257.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3585.

⁸⁾ Lellmann und Mayer, loc. cit.

⁹⁾ Diese Annalen **224**, 106.

¹⁰⁾ Diese Annalen **224**, 153.

Leicht gelingt die Reduction bei Anwendung von Zinnchlorür, das durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in Eisessig gelöst ist, und Operiren in der Kälte. Die beiden Amidoäther, schön krystallisirende Verbindungen, sind in reinem Zustande recht beständig.

Die eigenthümliche Entstehung von o-Amidobenzyläthern aus Nitrobenzylchlorid mit alkoholischer Zinnchlorürlösung führte nun zu einer Reihe von Versuchen zur Aufklärung dieser Reaction, um ein eventuelles Zwischenproduct zu fassen.

Zunächst wurde die Reduction mit Zinnchlorür in Aetherlösung vorgenommen, die mit gasförmiger Salzsäure gesättigt war. Da ein in Aether unlösliches Zinndoppelsalz nicht entstand, blieb nichts übrig, als das Zinn mit Schwefelwasserstoff zu entfernen. Doch auf diesem Wege konnte das gesuchte Zwischenproduct nicht gewonnen werden; es reagierte vielmehr mit dem Schwefelwasserstoff unter Bildung von o-Diamidobenzylsulfid, identisch mit der von Jahoda¹¹⁾ und Gabriel¹²⁾ aus o-Dinitrobenzylsulfid dargestellten Verbindung.

Ganz analog verlief die Reaction mit p-Nitrobenzylchlorid. Dabei erwies sich das erhaltene p-Diamidobenzylsulfid identisch mit einer Verbindung, die O. und G. Fischer¹³⁾ durch Reduction von p-Nitrobenzylacetat mit wässriger Zinnchlorürlösung und Entzinnen mit Schwefelwasserstoff erhalten und für p-Amidobenzylalkohol angesehen hatten, ein Irrthum, den die Autoren zu gleicher Zeit berichtigten¹⁴⁾, als eine vorläufige Mittheilung¹⁵⁾ dieser Versuche in den Berichten erschien.

Auch bei den Nitrobenzylchloriden erwies es sich als überflüssig, zur Gewinnung der Sulfide in Aetherlösung zu reduciren. Wird mit wässriger Zinnchlorürlösung gearbeitet, so werden Lösungen erhalten, die beim Behandeln mit Schwefel-

¹¹⁾ Monatsh. f. Chem. **10**, 874.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3521.

¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 724.

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 879.

¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 914.

wasserstoff die Sulfide, beim Behandeln mit Zinkstaub die entsprechenden *Toluidine* geben.

Bei dieser Reduction ist ein Ueberschuss von Zinnchlorür durchaus nothwendig. Schon E. Thiele und H. Weil¹⁶⁾ fanden, dass bei der Anwendung theoretischer Mengen die schwer löslichen Benzylenimide Lellmann's¹⁷⁾ als Zinndoppelsalz ausfallen.

Wir vermutheten zunächst, dass primär die monomolekularen Benzylenimide entstanden und dass ihnen diese sonderbaren Reactionen zuzuschreiben wären.

Vielfach variierte, recht mühsame und zeitraubende Versuche ergaben indess das Resultat, dass diese Annahme unrichtig war und gaben Hinweisungen, worauf der sonderbare Verlauf der Reactionen zurückzuführen sei.

Aus den Reductionsflüssigkeiten lässt sich auf keine Weise ein Amidobenzylalkohol oder -chlorid isoliren. Dagegen zeigen dieselben zwei eigenthümliche Reactionen. Mit Schwefelwasserstoff entstehen glatt Diamidobenzylsulfide, Reduction mit Zinkstaub liefert o- resp. p-Toluidin.

Unter gewissen Bedingungen lassen sich die Reductionslösungen mit Natronlauge zu einer klaren Lösung mischen, doch wird dieser durch organische Lösungsmittel nichts entzogen, wie es hätte der Fall sein müssen, wenn sie Amidobenzylalkohol oder -chlorid enthielten. Erwärmen der alkalischen Lösung bewirkt durch die reducirende Wirkung des nothwendig vorhandenen Zinnoxiduls die Abscheidung von o- resp. p-Toluidin. Fällt man die Reductionslösungen mit Soda oder Bicarbonat, so ist alle organische Substanz im Zinnniederschlage, dem sie sich nicht entziehen lässt, während sie im Uebrigen noch die Reactionen der Toluidin- und Sulfidbildung nach wie vor zeigt. Es deutet das darauf hin, dass in der ursprünglichen Reductionslösung eine in Säuren und Aetzalkalien,

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1650.

¹⁷⁾ Lellmann und Stickel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1611.

nicht aber in Soda lösliche organische Zinnverbindung enthalten ist. Und thatsächlich entsteht durch vorsichtige Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf die alkalisch gemachte Reduktionslösung des *p*-Nitrobenzylchlorids, auf welches die Versuche vorerst beschränkt wurden, ein Niederschlag von der Zusammensetzung $C_7H_9NSnO_2$, welcher das Zinn in der vierwerthigen Form enthält, da seine saure Lösung mit Schwefelwasserstoff Zinnsulfid liefert. Der organische Theil der Verbindung ist noch derselbe, wie in der ursprünglichen Lösung, denn durch Schwefelwasserstoff entsteht in saurer Lösung wieder *p*-Diamidodibenzylsulfid, durch Reduction *p*-Toluidin. Um über die Natur und Constitution dieser Verbindung begründete Annahmen machen zu können, müsste vor allem die ursprüngliche Zinnoxidulverbindung isolirt und untersucht werden, was jedoch auf grosse Schwierigkeiten stossen dürfte.

Während dieser Untersuchung erschien eine Mittheilung von O. und G. Fischer¹⁸⁾, in welcher diese Autoren ihren früheren *p*-Amidobenzylalkohol als Sulfid erkannten und gleichzeitig einen neuen *p*-Amidobenzylalkohol beschrieben, der aus dem Nitrobenzylalkohol durch Reduction mit Zinkstaub erhalten war¹⁹⁾. Sie gaben an, er setze sich mit Schwefelwasserstoff zu Sulfid um und man könnte vermuthen, dass bei der Reduction des Nitrobenzylacetates, welches sie verwandten, mit Zinnchlorür zuerst dieser Alkohol entstände, der sich dann secundär mit dem zur Entzinnung verwendeten Schwefelwasserstoff umsetze. Unsere Versuche, allerdings mit Nitrobenzylchlorid und nicht mit Acetat angestellt, führen zu anderen Resultaten. Die Reduktionslösung des Chlorids, und wohl auch die des Acetates, enthält nämlich keinen *p*-Amidobenzylalkohol. Dieser würde

¹⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 879.

¹⁹⁾ Wir hatten denselben Körper schon vor der Publication Fischer's aus *p*-Nitrobenzylalkohol auf zweierlei Wegen erhalten und ursprünglich beabsichtigt, ihn näher zu untersuchen, da er mit dem *o*-Amidobenzylalkohol in chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht harmonirt.

sich ja aus der alkalisch gemachten Lösung durch Ausäthern gewinnen lassen.

Aus p-Amidobenzylalkohol erhielten wir mit Schwefelwasserstoff nicht p-Amidobenzylsulfid, sondern eine andere schwefelhaltige Verbindung, die dem Sulfid allerdings täuschend ähnlich ist. Sie ist *p-Diamidodibenzyldisulfid*, jedenfalls ein Oxydationsproduct des primär gebildeten Mercaptans.

Noch eine andere Reaction unterscheidet Fischer's p-Amidobenzylalkohol von dem Reductionsproducte des p-Nitrobenzylchlorids. Dessen Eigenschaft, mit Zinnoxidnatrium zu Toluidin reducirt zu werden, fehlt dem ersteren vollständig.

Doch kann auch aus dem p-Amidobenzylalkohol leicht Toluidin erhalten werden, wenn er zuerst in saurer Lösung mit Zinnchlorür erwärmt wird. Die alkalisch gemachte Lösung giebt dann beim Erwärmen Toluidin. Offenbar entsteht hier zuerst dieselbe Zinnverbindung, die auch bei der Reduction des Nitrobenzylchlorids mit überschüssigem Zinnchlorür sich bildet. Die Untersuchung dieses Körpers soll fortgesetzt werden.

Experimenteller Theil.

Aether des o-Nitro-, Amido- und Oxybenzylalkohols. o-Nitrobenzylmethyläther.

Man erhält diesen Aether leicht, indem man eine methylalkoholische Lösung von o-Nitrobenzylchlorid mit der berechneten Menge Natrium, gelöst in Methylalkohol, versetzt.

Unter heftiger Reaction scheidet sich Kochsalz und wenig o-Dinitrostilben ab; man erwärmt bis zur neutralen Reaction, filtrirt, destillirt den Alkohol ab und treibt den Nitroäther mit Wasserdampf über. Ausbeute 75 pC. vom Nitrobenzylchlorid, daneben nur 2—3 pC. Dinitrostilben und ziemlich viel schwarzes Harz. Der rohe Aether wird zur Reinigung im Vacuum destillirt und so als gelbliches, schwach nach Nitrobenzol riechendes, etwas dickes Oel erhalten; Siedep. 130—132° bei circa 15 mm Druck.

0,3337 g gaben 0,7015 CO₂ und 0,1678 H₂O.

0,5504 g „ 40,4 ccm Stickgas bei 8° und 726 mm Druck

	Berechnet für C ₈ H ₇ NO ₃	Gefunden
C	57,48	57,36
H	5,62	5,62
N	8,38	8,47

Specifisches Gewicht: $d \frac{15}{4} = 1,2049$.

o-Amidobenzylmethyläther.

Alle sauren Reductionsmittel, sowie auch Schwefelammonium liefern mit dem Nitroäther nur geringe Ausbeuten an Reductionsproduct, da starke Verschmierung eintritt. Glatt verläuft die Reduction nur mit Eisenvitriol und Alkali: 30 g reiner Nitroäther werden in Natronlauge suspendirt mit überschüssiger warmer Eisenvitriollösung vermischt. Am nächsten Tage ist nach öfterem Umschütteln die Reduction beendet. Man destillirt mit Dampf und reinigt den übergegangenen Amidoäther durch Destillation im Vacuum. Siedep. 123—124° bei 30 mm Druck. Farbloses, an der Luft rasch braun werdendes Oel, das die Chlorkalkreaction des Anilins giebt.

0,1821 g gaben 0,4669 CO₂ und 0,1343 H₂O.

0,3110 g „ 29,4 ccm Stickgas bei 13° und 717 mm Druck.

	Berechnet für C ₉ H ₉ $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$	Gefunden
C	70,07	69,93
H	8,03	8,19
N	10,29	10,46

Specifisches Gewicht: $d \frac{17}{4} = 1,0499$.

Alkoholische Oxalsäure fällt aus der alkoholischen Lösung ein Oxalat vom Schmelzp. 124° (unter vorhergehender Gelbfärbung), Säuren verharzen den Aether sehr leicht, besonders wenn er nicht ganz rein ist. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke geht ebenfalls nur ein Theil unverändert

über, die Hauptmenge verharzt. Siedepunkt, in der Capillare bestimmt, 227°.

Fast noch besser kann man den Aether durch Reduction von Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür bei Gegenwart von Methylalkohol darstellen, nach dem unten für den Amido-benzyläthyläther beschriebenen Verfahren.

o-Oxybenzylmethyläther.

Die Umwandlung des Amidoäthers in den Oxyäther über die Diazoverbindung ist immer mit starker Verschmierung verbunden. Eine einigermaassen erträgliche Ausbeute (40 pC. der Theorie) erhält man nur, wenn man den reinen Amidoäther in schwefelsaurer Lösung diazotirt und die Lösung unter Durchleiten eines Dampfstromes in eine concentrirte Lösung der fünf- bis sechsfachen Menge Natriumsulfat eintropfen lässt. Der im Dampfdestillat enthaltene Oxyäther wird durch verdünnte Natronlauge von einem indifferenten Nebenproducte getrennt und stellt dann ein dünnflüssiges Oel dar, welches nicht nach Kaffee, eher aber nach Guajacol riecht und durch Vacuumdestillation (Siedep. 128—130° bei 40 mm) gereinigt wird.

0,2495 g gaben 0,6357 CO₂ und 0,1653 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₀ O ₂	
C	69,56	69,49
H	7,26	7,36

Unter gewöhnlichem Drucke destillirt, geht nur ein sehr kleiner Theil unverändert über, während die Hauptmenge unter Abspaltung von Methylalkohol sich in ein hellbraunes Harz verwandelt. Auch bei der Vacuumdestillation tritt totale Verharzung ein, wenn zum Trocknen der ätherischen Lösung Kaliumcarbonat oder ein auch nur im mindesten basisches Chlorcalcium verwendet wurde. Die Lösung färbt sich in diesem Falle gelb, und um den Oxyäther wieder in destillirbarer Form zu erhalten, muss er von Neuem mit Dampf übergetrieben werden. Durch diese Eigenschaft und ebenso durch den nicht

kaffeeähnlichen Geruch unterscheidet sich der Aether scharf von dem Caffeel, welches unzersetzt unter gewöhnlichem Drucke destilliren soll.

Von Eisenchlorid wird er, wie es Bernheimer für sein Caffeel angiebt, in alkoholischer Lösung roth gefärbt, in wässriger Lösung blauviolett.

o-Nitrobenzyläthyläther.

Die Einwirkung von Natriumäthylat auf *o*-Nitrobenzylchlorid verläuft ebenso wie die von alkoholischem Kali. In beiden Fällen erhält man, je nach der Temperatur, 36—60 pC. Dinitrostilben²⁰⁾, 20 bis höchstens 40 pC. Nitrobenzyläthyläther, der Rest ist eine schwarze, harzige Masse.

Die Isolirung des *o*-Nitrobenzyläthyläthers geschieht durch Dampfdestillation der alkoholischen Mutterlauge des Dinitrostilbens. Der zuerst übergehende Alkohol wird getrennt aufgefangen, der darauf mit viel Wasser langsam übergehende Nitroäther dem Destillat durch Aether entzogen. Da das Product noch einen Chlorgehalt, von unverändertem Nitrobenzylchlorid herrührend, aufwies, wurde es in alkoholischer Lösung einen halben Tag mit Anilin gekocht. Das mit Säure von Basen befreite Oel wurde im Vacuum destillirt und als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Es siedete bei 50 mm Druck von 167—172°.

0,2554 g gaben 18,6 ccm Stickgas bei 18° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_9NO_3$	
N	7,73	7,98

o-Amidobenzyläthyläther.

Die Reduction des Nitroäthers geschieht wie die des Nitrobenzylmethyläthers. Der *o*-Amidobenzyläthyläther ist ein gelbliches Oel, welches bei 25 mm von 123—129° kocht und beim Destilliren unter gewöhnlichem Drucke oder beim Kochen mit

²⁰⁾ Vergl. Bischoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2072.

überschüssigen Säuren, besonders wenn er nicht ganz rein ist, verharzt.

0,1289 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 20° und 717 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{13}NO$	
N	9,26	9,47

Das Chlorhydrat fällt aus der trocknen Aetherlösung der Base mit ätherischer Salzsäure als Oel aus, das rasch zu Krystallen vom Schmelzp. 82—83° erstarrt.

Das neutrale Oxalat ist schwer löslich in Alkohol und Wasser und krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 136°.

Sehr gut kann man den Amidoäther auch direct aus Nitrobenzylchlorid durch Reduction mit alkoholischem Zinnchlorür darstellen.

Wird eine alkoholische Lösung von o-Nitrobenzylchlorid zu einer Lösung von Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure gegeben, so vollzieht sich eine Reaction unter so lebhafter Erwärmung, dass der Alkohol rasch in stürmisches Sieden geräth. Man giebt deshalb zweckmässig die Nitrochloridlösung allmählich zu und erhält die Temperatur durch Kühlung zwischen 40° und 50°. Ist die Reduction beendet, das heisst, lässt sich eine Probe der Lösung klar mit Wasser verdünnen, so wird in überschüssiges Alkali gegossen und mit Wasserdampf destillirt; das Destillat wird durch Vacuumdestillation gereinigt. Ausbeute 77 pC. der Theorie.

Die Identität wurde festgestellt durch den Schmelzpunkt des Chlorhydrats und neutralen Oxalats und durch die Analyse dieser beiden Salze.

Chlorhydrat: 0,2172 g gaben 0,1664 AgCl.

0,2000 g gaben 14,1 ccm Stickgas bei 12° und 708 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9N_{13}NO.HCl$	
Cl	18,93	18,92
N	7,45	7,72

Oxalat: 0,1712 g gaben 0,3842 CO₂ und 0,1098 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₉ H ₁₃ NO) ₂ C ₂ O ₄ H ₂	
C	61,22	61,15
H	7,14	7,12

o-Oxybenzyläthyläther.

Die Umwandlung des Amidoäthyläthers geschieht wie bei der Methylverbindung. Der rohe Aether ist ein schwach bräunlich gefärbtes Oel, das zur weiteren Reinigung im Vacuum destillirt wird. Bei 20 mm Druck geht alles zwischen 111° und 113° über. Die Ausbeute beträgt 65 pC. der Theorie.

0,2146 g gaben 0,5160 CO₂ und 0,1540 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₂ O ₂	
C	71,06	71,29
H	7,89	7,96

Der *o*-Oxybenzyläthyläther stellt ein leichtflüssiges, farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Oel dar, das mit organischen Lösungsmitteln mischbar, in Wasser besonders in der Hitze beträchtlich löslich ist. Er ist schwerer als Wasser. Der Geruch erinnert nicht an Kaffearoma, sondern ist kresolartig.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke verharzt der Aether vollständig, unter Abspaltung von Aethylalkohol. Mit Eisenchlorid giebt er im Gegensatze zum Methyläther auffallenderweise keine deutliche Farbenreaction.

o-Nitrobenzylphenyläther.

o-Nitrobenzylchlorid wird mit etwas mehr als einem Molekül Phenol und der dementsprechenden Menge Aetzkali im dreifachen Volumen Alkohol gelöst und drei Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem weissen Krystallkuchen. Dieser wird abgepresst, mit verdünntem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen und aus Sprit umkrystallisirt.

0,1359 g gaben 0,3400 CO₂ und 0,0567 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₁ NO ₃	Gefunden
C	68,12	68,21
H	4,80	4,63

o-Nitrobenzylphenyläther ist leicht löslich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten fast vollständig aus in glänzenden, feinen Säulen vom Schmelzpt. 63°. In Benzol und Aether ist er leicht löslich, schwer in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser. In Eisessig löst er sich spielend in der Hitze, nicht leicht in der Kälte.

o-Amidobenzylphenyläther.

Mit sauren Reductionsmitteln in der Hitze erhält man schmierige Producte, in der Kälte ist *o*-Nitrobenzylphenyläther nicht leicht angreifbar. Folgendes Verfahren hat sich als zweckmässig erwiesen:

450 g (zwei Moleküle) Zinnchlorür werden durch Einleiten von circa 200 g gasförmiger, arsenfreier Salzsäure in Eisessig gelöst. Die zum Liter aufgefüllte Lösung lässt man einige Tage absitzen und giesst dann klar ab.

Als gutes Lösungsmittel für Nitroverbindungen bietet diese Reductionslösung vor anderen den Vorzug sehr energischer Einwirkung, als schlechtes Lösungsmittel für Salze erleichtert sie die Isolirung der Amidverbindungen in Form unlöslicher Zinn-doppelsalze.

11,5 g fein zerriebener *o*-Nitrobenzylphenyläther werden mit 125 ccm der auf 0° abgekühlten Zinnchlorür-Eisessiglösung übergossen und zwei Tage im Eiskeller stehen gelassen. Das in schönen Krystallen abgeschiedene Zinn-doppelsalz wird mit Eisessig gewaschen und durch Digeriren mit Natronlauge in der Kälte zerlegt, die Base aus Spirit umkrystallisirt.

Die Ausbeute beträgt 8 g, entsprechend 75 pC. der Theorie.

0,1144 g gaben 0,3301 CO₂ und 0,0695 H₂O.

0,1603 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 21° und 722 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ NO	Gefunden
C	78,39	78,67
H	6,53	6,73
N	7,03	7,23

Der *o*-Amidobenzylphenyläther krystallisirt aus Sprit, in dem er in der Hitze sehr leicht, in der Kälte schwer löslich ist, in feinkörnigen Krystallen vom Schmelzp. 81 — 82°. In Benzol und Aether löst er sich auch in der Kälte leicht, in Ligroin ist er schwer löslich.

o-Nitro- und *o*-Amidobenzylphenyläther färben sich, dem Lichte ausgesetzt, nach einiger Zeit bräunlich. Chlorhydrat und Sulfat sind schwer löslich in Wasser; die saure Lösung des ganz reinen Aethers ist auch in der Wärme einige Zeit beständig.

o-Amidobenzyl-*o*-amidophenyläther.

Die Reduction des von Lellmann und Mayer²¹⁾ dargestellten *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitrophenyläthers wird genau wie bei dem vorigen Aether ausgeführt, die Isolirung durch das in Eisessig unlösliche, in Wasser leicht lösliche Zinndoppelsalz bewerkstelligt.

Die Base wird aus Sprit in säulenförmigen, weissen Krystallen erhalten; Schmelzp. 118°.

0,2709 g gaben 33 ccm Stickgas bei 20° und 721 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O	Gefunden
N	13,08	13,17

Der Aether ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in Benzol und heissem Alkohol.

²¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3584.

Das Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser, die wässrige Lösung wird durch Salzsäure gefällt.

Reductionsversuche mit den Nitrobenzylchloriden.

Reduction von p-Nitrobenzylchlorid.

Trägt man p-Nitrobenzylchlorid in die berechnete Menge (drei Moleküle) Zinnchlorür ein, so scheidet sich bald das Benzylenimid von Lellmann und Pekrun²³⁾ als Zinndoppelsalz aus. Verwendet man aber einen Ueberschuss von Zinnchlorür, so erhält man aus der mit Schwefelwasserstoff entzinnnten Lösung p-Diamidobenzylsulfid, wie wir schon früher mittheilten²³⁾, gleichzeitig mit einer Veröffentlichung von O. und G. Fischer²⁴⁾, welche am p-Nitrobenzylacetat eine ganz analoge Reaction beobachtet hatten.

Unsere Beobachtungen deuten darauf hin, dass in den reducirten Lösungen eine Zinnverbindung, vielleicht vom Anhydroadamidobenzylalkohol abgeleitet, enthalten ist.

Behandelt man die mit überschüssigem Zinnchlorür reducirte Nitrobenzylchloridlösung mit Zinkstaub, so entsteht glatt p-Toluidin. Fällt man mit Bicarbonat, so geht die organische Substanz völlig in den Niederschlag, ohne sich ihm durch organische Lösungsmittel entziehen zu lassen. Die saure Lösung des Niederschlages giebt noch Sulfid resp. Toluidin.

Giebt man zur Reduktionslösung des p-Nitrobenzylchlorids Natronlauge in Ueberschuss, so entsteht ein voluminöser, amorpher, nicht weiter löslicher Niederschlag, der die organische Substanz zugleich mit Zinnoxyden enthält. In Säure gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, regenerirt diese Fällung kein Sulfid, ebensowenig das Filtrat. Hierbei wird also das Reduktionsproduct zerstört.

²²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 1611.

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 914.

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 879.

Durch Modification des Verfahrens erhält man ein anderes Resultat:

Die Reduktionslösung wird aus einem Tropftrichter sehr langsam in einen grossen Ueberschuss durch Eis sehr gut gekühlter Natronlauge ²⁵⁾ zugetropft. Diese muss dabei durch eine Turbine äusserst lebhaft gerührt werden. Wird die Operation genügend sorgfältig ausgeführt, so erhält man nur eine schwach getrübe Lösung. Zu schnelles Zufliessenlassen der sauren Lösung ist dabei ganz zu vermeiden, jeder Tropfen derselben, welcher nicht sofort überschüssige Natronlauge findet, verursacht eine Fällung, die nicht mehr in Lösung geht.

Wieder angesäuert und mit Schwefelwasserstoff behandelt, liefert diese Lösung quantitativ *p*-Diamidobenzylsulfid, bei weiterer Reduction mit Zinkstaub *p*-Toluidin.

Durch erschöpfendes Ausäthern der alkalischen Lösung liessen sich nur minimale Spuren eines aromatisch riechenden Oeles gewinnen. Dasselbe erstarrte mit der Zeit; zur Untersuchung waren die erhaltenen Mengen völlig unzureichend.

Wird die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit erwärmt, so scheidet sich, mit der Zeit zunehmend, an der Oberfläche ein farbloses Oel aus, das mit den Wasserdämpfen im aufgesetzten Kühlrohre sich verdichtete. Wenn nach mehreren Stunden die Menge desselben nicht mehr zunimmt, wird mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat erstarrt zu Krystallblättern, die als *p*-Toluidin identificirt wurden.

Die Ausbeute ist nahezu die theoretische ²⁶⁾.

Oxydirt man die alkalisch gemachte Reduktionslösung mit Ammoniumpersulfat, so entsteht ein flockiger Niederschlag einer neuen *Zinnverbindung* $C_7H_9NSnO_2$.

²⁵⁾ Auf 20 g Nitrobenzylchlorid kamen meist etwa 1300 ccm 22procentiger Natronlauge zur Verwendung.

²⁶⁾ Wird die saure Reduktionslösung des Nitrochlorids, statt unter Kühlung in Natronlauge einzutragen und dann zu erwärmen, direct in warme überschüssige Lauge gegeben, so entsteht *p*-Toluidin kaum spurenweise.

Man reducirt 20 g Nitrobenzylchlorid mit 120 g Zinnchlorür und 150 ccm rauchender Salzsäure bei 60—70°, macht wie eben beschrieben alkalisch, entzieht der Lösung durch Aether geringe Spuren organischer Substanz und tropft unter heftigem Rühren (Turbine) langsam Ammoniumpersulfatlösung ein. Sobald mit Wismuthlösung kein freies Zinnoxidul mehr nachweisbar ist, bewirkt jeder Tropfen Oxydationsmittel eine starke weisse Fällung. Sobald eine filtrirte Probe der Flüssigkeit mit Persulfat keine Fällung mehr giebt, unterbricht man das Zutropfen, da sonst Lösung und Niederschlag eine bräunliche Farbe annehmen.

Um den Niederschlag filtrirbar zu machen, wird noch einige Stunden gerührt, oder durch Einleiten von Dampf zum Sieden erhitzt. Das gut ausgewaschene und getrocknete Product (18 g) wird in der Kälte in Anilin gelöst, filtrirt und in viel Aether eingegossen. Dabei scheidet sich die Substanz als weisses, feines, amorphes Pulver aus. Dasselbe wurde mit Aether gut ausgewaschen und vacuumtrocken analysirt.

Die Analyse gab Zahlen, die, so gut es eben bei einer derartigen amorphen Substanz zu verlangen ist, auf $C_7H_9SnO_2$ stimmten.

0,1621 g gaben 0,1895 CO_2 und 0,0533 H_2O .

0,2114 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 12,5° und 717 mm Druck.

0,0990 g hinterliessen beim Glühen 0,0579 SnO_2 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_9NSnO_2$	
C	32,81	31,89
H	3,51	3,64
N	5,46	5,54
SnO_2	58,20	58,48

Ein Schmelzpunkt ist nicht bestimmbar. Die sonderbare Verbindung löst sich, wie erwähnt, leicht in Anilin, ebenso in Phenol und Eisessig; von Aether, Alkohol, Chloroform wird sie nicht aufgenommen. Dass sie in Alkali unlöslich ist, geht schon aus der Darstellung hervor. In verdünnten Säuren löst sie sich spielend; die salzsaure Lösung ist erst gelb, wird aber durch

Zusatz von concentrirter Salzsäure, ebenso beim Erhitzen farblos. In der Kälte erscheint dann die gelbe Farbe wieder. Aus der sauren Lösung wird der Körper durch Alkali unverändert gefällt.

Der sauren Lösung fehlen sämtliche Zinnreactionen, mit Natriumsulfat oder Ammoniumnitrat entsteht nicht die Spur einer Fällung, nur durch Schwefelwasserstoff wird Schwefelzinn gefällt, die Lösung enthält dann p-Diamidobenzylsulfid. Wird die saure Lösung mit Zinkstaub in der Wärme behandelt, so lässt sich nach dem Alkalischemachen durch Dampfdestillation p-Toluidin in berechneter Menge gewinnen.

Ueber das Verhalten des p-Amidobenzylalkohols.

Durch Reduction mit Eisenvitriol und Alkali geht p-Nitrobenzylalkohol leicht in Amidobenzylalkohol über und kann aus dem Filtrat vom Eisen durch Ausäthern und Umkrystallisiren aus Benzol in farblosen Krystallen vom Schmelzp. 63—64° erhalten werden.

0,2094 g gaben 0,5236 CO₂ und 0,1439 H₂O.

	Berechnet für C ₇ H ₉ NO	Gefunden
C	68,29	68,19
H	7,31	7,59

Da O. und G. Fischer gleichzeitig denselben Körper durch Reduction des Nitroalkohols mit Zinkstaub und Chlorcalcium darstellten²⁷⁾, haben wir ihn nicht weiter untersucht und uns nur auf einige Versuche beschränkt, welche durch unsere Versuche mit p-Nitrobenzylchlorid nothwendig wurden.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff (Diamidodibenzylsulfid). Nach Fischer entsteht dabei p-Diamidobenzylsulfid.

Als die Substanz nach den Angaben von O. und G. Fischer mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde — die saure Lösung

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 879. Diese Methode scheint vortheilhafter zu sein, als die Reduction mit Eisenvitriol.

zuerst in der Kälte, dann bei Wasserbadtemperatur gesättigt, die Base mit Soda gefällt — resultirte eine Base, die Neigung zeigte, bei Krystallisationsversuchen zum Theil ölig auszufallen. Sie wurde deshalb durch das Chlorhydrat gereinigt. Die neue Verbindung unterschied sich vom p-Diamidobenzylsulfid in folgenden Eigenschaften:

- 1) das Chlorhydrat fiel erst aus, als die concentrirte wässrige Lösung mit Salzsäuregas gesättigt wurde, und auch dann nur langsam und unvollständig. p-Diamidobenzylsulfidchlorhydrat dagegen ist auch aus recht verdünnter Lösung durch Zugabe rauchender Salzsäure leicht und vollständig fällbar;
- 2) p-Diamidobenzylsulfidchlorhydrat krystallisirt in haarfeinen, langen Nadelchen; die neue Verbindung in mikroskopischen Blättchen von rhombischem Querschnitt;
- 3) die freie Base ist in Sprit merklich leichter löslich als das Sulfid. Ihr Schmelzpunkt (gegen die minimalsten Verunreinigungen sehr empfindlich) stieg durch wiederholtes Umkrystallisiren von 92° schliesslich auf $96-98^{\circ}$. p-Diamidobenzylsulfid schmilzt bei 105° ;
- 4) das Acetylderivat, mittelst Essigsäureanhydrids dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, feinen, weissen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt $173-174^{\circ}$; Diacetyl-p-diamidobenzylsulfid schmilzt bei 188° .

Die Analyse bestätigte auch, dass nicht p-Diamidobenzylsulfid vorlag. Sie gab Resultate, die auf p-Amidobenzylmercaptan oder auf das entsprechende Disulfid stimmten. Die Entscheidung zwischen beiden, durch Analyse unmöglich, traf die Molekulargewichtsbestimmung.

0,1219 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 18,5° und 717 mm Druck.
 0,0898 g „ 0,1504 BaSO₄.
 0,1204 g „ in 12,805 Benzol eine Depression von 0,18°. ²⁸⁾

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ S ₂	
N	10,12	9,96
S	23,19	23,19
M	276	261

Demnach liegt *p*-Diamidodibenzylsulfid vor. Die Entstehung desselben kann wohl nicht anders erklärt werden, als durch eine sehr leicht eintretende Oxydation des primär entstandenen Sulphydrats.

p-Diamidodibenzylsulfidchlorhydrat färbt sich beim Trocknen bei 100° gelblich, ohne dabei merklich an Gewicht zu verlieren.

0,1690 g vacuumtrocknes Salz gaben 12,4 ccm Stickgas bei 17,5° und 717 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ S ₂ Cl ₂	
N	8,02	8,00

Zinnchlorür und p-Amidobenzylalkohol. Löst man Amidobenzylalkohol *kalt* in überschüssigem Zinnchlorür, so wird nach dem Alkalischemachen und Erwärmen keine Spur *p*-Toluidin gebildet und durch Ausäthern lässt sich der Amidoalkohol völlig unverändert wieder gewinnen. *Erwärmt* man aber die Zinnchlorürlösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade und giebt in der Kälte in Alkali, so scheidet sich beim Erwärmen sehr reichlich *p*-Toluidin aus und es lässt sich kein Amidobenzylalkohol ausäthern. Daraus geht hervor, dass der Alkohol beim Erwärmen mit Zinnchlorür eine Verbindung giebt, die offenbar analog oder identisch ist mit der Zinnoxidylverbindung, welche durch Reduction des Nitrobenzylchlorids entsteht, und es wird sich diese Verbindung, deren Isolirung aus

²⁸⁾ Wegen Materialmangel musste hierzu Substanz von etwas niedrigerem Schmelzpunkt verwendet werden.

Nitrobenzylchlorid nicht möglich ist, vielleicht hier gewinnen lassen.

o-Diamidobenzylsulfid aus o-Nitrobenzylchlorid.

Man kann die Reduction des *o*-Nitrobenzylchlorids entweder vornehmen, indem man dieses in einen Ueberschuss einer Lösung von Zinnchlorür in Aether-Chlorwasserstoff einträgt²⁹⁾ und nach beendeter Reaction mit Wasser ausschüttelt oder man trägt das Chlorid direct bei etwa 40—50° in überschüssige salzsaure Zinnchlorürlösung ein. Aus der mit Schwefelwasserstoff entzintten Lösung krystallisirt beim Eindampfen das Chlorhydrat einer schwefelhaltigen Base.

Die Substanz ist identisch mit dem von Jahoda³⁰⁾ und Gabriel³¹⁾ aus *o*-Dinitrobenzylsulfid dargestellten *o*-Diamidobenzylsulfid, wie das der Schmelzpunkt der freien Base, 80° bis 81°³²⁾ und folgende Analyse des Chlorhydrats beweist.

0,1531 g, vacuumtrocken, gaben 0,1240 AgCl.

0,2021 g gaben 14,4 cem Stickgas bei 9° und 712 mm Druck.

0,3857 g verloren bei 100° 0,0397 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₈ SN ₂ Cl ₂ + 2H ₂ O.	
Cl	20,11	20,00
N	7,93	8,02
H ₂ O	10,17	10,29

In der ursprünglichen zinnhaltigen Lösung ist ebensowenig, wie bei den Versuchen mit *p*-Nitrobenzylchlorid, ein Amidobenzylalkohol oder Amidobenzylchlorid vorhanden. Die Reducionslösung des *o*-Nitrobenzylchlorids verhält sich gegen Natronlauge genau wie die des *p*-Derivates. Nur bei einem Versuche, bei dem beim Alkalischemachen weniger gut gekühlt wurde,

²⁹⁾ Zinnchlorür löst sich in Aether reichlich auf, wenn man es damit übergießt und unter Kühlung mit Chlorwasserstoff sättigt.

³⁰⁾ Monatsh. f. Chem. **10**, 874.

³¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3521.

³²⁾ Gabriel giebt 81—82°, Jahoda (unrichtig) 70° als Schmelzpunkt an.

konnte eine sehr geringe Menge o-Amidobenzylalkohol isolirt werden. Behandeln der Zinnchlorürlösung mit Zinkstaub lieferte o-Toluidin. Alle diese Reactionen konnten unter analogen Bedingungen weder mit o-Amidobenzylchlorid, noch mit o-Amidobenzylalkohol erhalten werden, so dass es zweifellos erscheint, dass diese Körper nicht in der ursprünglichen Reductionslösung enthalten sind. Wahrscheinlich liegt auch hier eine eigenthümliche Zinnverbindung vor, wie es in der p-Reihe wahrscheinlich gemacht wurde.

