zeichnet sich durch eine verhältnissmässig grössere Energie aus, wie es bei der Anwendung von Aluminiumchlorid der Fall ist. Dies ist wahrscheinlich die Folge davon, dass bei der Reduction von Quecksilberchlorid durch Aluminium eine bedeutende Wärmemenge entbunden wird, welche dann auf den Verlauf der Reaction ihren Einfluss ausübt. So verläuft z. B. die Reaction bei der Darstellung von Triphenylmethan schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bis zu Ende, während bei Anwendung von Aluminiumchlorid Erhitzen auf dem Wasserbade unentbehrlich ist.

Krakau. II. chemisches Universitätslaboratorium.

**232. P. Friedlaender und M. Moszcyc: Ueber einige
Derivate des Benzylamins.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. Mai.)

Angesichts der Leichtigkeit, mit welcher eine ganze Anzahl aromatischer Carbonsäuren schon von Natriumamalgam in wässriger Lösung in Di-, Tetra- und Hexahydroderivate übergeführt werden, schien es uns von Interesse, diese Reaction auf die Carbonsäuren alkylirter Benzylamine zu versuchen, da es hierbei gelingen konnte, zu Substanzen zu gelangen, welche eventuell mit dem Tropin in Beziehung zu bringen waren. Wir stellten zu diesem Zweck zunächst die noch nicht beschriebene *p*-Carbonsäure des Dimethylbenzylamins dar, fanden aber, dass die Einwirkung von Natriumamalgam unter Bedingungen, unter welchen Benzoëssäure leicht zu Hydrobenzoëssäure reducirt wird, hier zu einem ganz anderen unerwarteten Resultat führt. Die genannte Säure spaltet sich nämlich schon in der Kälte in ganz verdünnter Lösung in Dimethylamin und *p*-Toluylsäure:

Es muss vorläufig dahingestellt bleiben, ob diese auffallend leichte Spaltbarkeit nicht durch die Anwesenheit der Carboxylgruppe in der Parastellung bedingt wird; jedenfalls üben derartige Substitutionen auf die Festigkeitsverhältnisse der Seitenkette, wie auch aus andern Beobachtungen hervorgeht, einen starken Einfluss.

Obwohl somit der beabsichtigte Zweck der Arbeit nicht erreicht wurde, theilen wir in Nachfolgendem die wichtigsten Eigenschaften der neu dargestellten Verbindungen mit, die vielleicht für andere Untersuchungen von Interesse sein können.

p-Amidodimethylbenzylamin, $N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Ein bequemes zugängliches Ausgangsmaterial zur Darstellung der oben genannten Säure schien uns *p*-Nitrobenzylchlorid. Durch Erhitzen mit 2 Mol. Dimethylamin in alkoholischer Lösung auf ca. 100° lässt sich dasselbe leicht in *p*-Nitrodimethylbenzylamin überführen, welches ein hellgelbes, in Wasser schwer lösliches, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel von schwachem, an Dimethylamin erinnernden Geruch darstellt. Seine Salze, selbst das Platindoppelsalz, sind in Wasser sehr leicht löslich. Durch saure Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür und Salzsäure, entsteht glatt *p*-Amidodimethylbenzylamin, ein dickflüssiges, wasserlösliches, farbloses Oel von stark basischem Geruch, das etwas über 300° unter geringer Zersetzung siedet.

Sämmtliche untersuchten Salze dieser Base sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich; krystallisirt erhalten wurde das Sulfat durch vorsichtigen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung. Es ist in absolutem Alkohol fast unlöslich und krystallisirt aus heissem, verdünntem in schwach gelb gefärbten, glänzenden Blättchen.

Analyse: Ber. für $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2N(CH_3)_2H_2SO_4$.

Procente: H_2SO_4 39.50.

Gef. » » 39.30, 39.31.

Das in analoger Weise dargestellte *p*-Amidodiäthylbenzylamin ist ebenfalls ölig und siedet unter 40 mm bei 212—214°.

Während die Verbindungen von Oxydationsmitteln ausserordentlich leicht angegriffen und zu Aldehyd oxydirt werden, führt salpetrige Säure in saurer Lösung glatt in leicht lösliche, recht beständige Diazoverbindungen über. Bei der Combination mit β -Naphtol entsteht ein gelbroth gefärbter, basischer Azofarbstoff, welcher aus verdünntem Alkohol in rothen Nadelchen krystallisirt (Schmp. 120°) und leicht lösliche Mineralsalze von gleicher Nuance liefert. Eine Mischung dieses Körpers mit der isomeren *o*-Verbindung (aus rohem Nitrobenzylchlorid dargestellt) wird gegenwärtig von L. Cassella & Co. unter der Bezeichnung Tanninorange in den Handel gebracht.

Durch Einwirkung von Kupfercyanid lässt sich die Diazoverbindung in das entsprechende Nitril verwandeln — farbloses Oel, dessen salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein in verfilzten Nadelchen krystallisirendes Doppelsalz liefert —

Analyse: Ber. für $[CN \cdot C_6H_4CH_2N(CH_3)_2HCCl_2]PtCl_4$.

Procente: Pt 26.67,

Gef. » » 26.69,

doch gaben wir diesen Weg zur Gewinnung der Säure auf, da die Reinigung des Nitrils Schwierigkeit bereitet.

ω -Dimethylamin-*p*-toluylsäure.

Bequemer zur Darstellung derselben ist folgende Reihe von Reactionen: *p*-Tolunitril wird durch Chloriren in der Siedehitze nach den Angaben von Mellinghoff (diese Berichte 22, 3208) in *p*-Cyanbenzylchlorid durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in ω -Chlor-*p*-toluylsäureamid übergeführt. Letzteres reagirt sehr leicht, eventuell unter gelindem Erwärmen mit einer 33procentigen wässrigen Lösung von Dimethylamin, von dem etwas mehr als 2 Mol. angewandt wurden. Die Verbindung geht in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich ein Theil des gebildeten ω -Dimethylamin-*p*-toluylsäureamids in grossen, blättrigen Krystallen aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser chemisch rein sind.

Analyse: Ber. für $\text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Procente: C 67.71, H 7.86, N 15.73.

Gef. » » 67.70, » 8.50, » 15.95.

Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in verdünnter Natronlauge. Schmp. 144°. Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

Beim Erwärmen mit selbst sehr verdünnten Alkalien tritt Verseifung zur *p*-Carbonsäure ein, deren Isolirung jedoch in Folge ihrer ausserordentlich grossen Löslichkeit in Wasser mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist.

Verwendet man reines Säureamid als Ausgangsproduct, so verfährt man zweckmässig in folgender Weise: Dasselbe wird mit verdünntem, überschüssigem Barytwasser bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs gekocht, der Baryt durch wenig überschüssige Schwefelsäure, der Ueberschuss der letzteren durch Bleicarbonat entfernt und die filtrirte Lösung des leicht löslichen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Da sich indessen nur ein Theil des Säureamids aus dem Reactionsproduct des Chlorids mit Dimethylamin abscheidet, kann man das Ganze auch in der Weise verarbeiten, dass man nach dem Entfernen von $\text{NH} \cdot (\text{CH}_3)_2$ und Ammoniak durch Kochen mit Barytwasser das Baryum möglichst genau mit verdünnter Schwefelsäure ausfällt, die salzsäurehaltige Lösung mit Silberoxyd schüttelt und das gelöste Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

In beiden Fällen erhält man eine wässrige Lösung der Säure, die auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum (fast zur Trockne) verdampft und mit absolutem Alkohol versetzt wird. Es erfolgt hierbei eine krystallinische Abscheidung, die durch Zusatz von Aether noch vermehrt werden kann. Durch nochmaliges Lösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol erhält man die Säure in kleinen, weissen Kryställchen.

Analyse: Ber. für $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Procente: C 67.03, H 7.26, N 7.82.

Gef. • » 66.55, » 7.68, » 8.10.

Ausserordentlich leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin u. s. w. Schmp. 235°. Die Salze, auch die der Schwermetalle, lösen sich ebenfalls sehr leicht in Wasser. Leicht löslich sind ferner die Verbindungen mit Mineralsäuren. Das salzsaure Salz (kleine Nadelchen) liefert mit Platinchlorid ein ziemlich schwerlösliches Platindoppelsalz, das sich aus heissem Wasser in dicken, gut ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 220—224° abscheidet.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$.

Procente: Pt 25.35.

Gef. » » 25.60.

Schwer löslich ist die Pikrinsäureverbindung, die aus Wasser in feinen gelben Nadelchen krystallisirt.

Versetzt man die verdünnte Lösung der Säure mit Natriumamalgam, so tritt auch in der Kälte momentan der Geruch nach Dimethylamin auf und der angesäuerten Flüssigkeit lässt sich durch Aether *p*-Toluylsäure vom Schmp. 180° entziehen. Dieselbe Spaltung erfolgt bei Einwirkung von Natriumamalgam in schwach salzsaurer oder essigsaurer Lösung oder beim Durchleiten von Kohlensäure.

Dimethylamidodibenzyl-*p*-dicarbonsäure.

Bei der Verarbeitung eines Reactionsproducts von Dimethylamin auf ω -Chlor-*p*-toluylsäureamid beobachteten wir die Bildung einer kleinen Menge einer Verbindung, welche sich von der oben beschriebenen durch höheren Schmelzpunkt und schwerere Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_4$ und es lag hiernach nahe anzunehmen, dass sich die Substanz aus gleichen Molekülen ω -Dimethylamin- und ω -Chlortoluylsäureamid unter Salzsäureabspaltung und nachträglicher Verseifung gebildet habe. In der That erhielten wir denselben Körper auf folgendem Wege. Gleiche Theile ω -Chlortoluylsäure und ω -Dimethylamintoluylsäure werden in concentrirter alkalischer Lösung mit Natronlauge bis zum Verschwinden des Dimethylamingeruchs gekocht, hierauf nahezu mit Salzsäure neutralisirt und mit Essigsäure angesäuert. Es scheiden sich weisse lange Nadeln aus, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Essigsäure schwer löslich sind und aus Wasser umkrystallisirt werden können. Schmp. 268—270°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{19}NO_4$.

Procente: C 69.00, H 6.07, N 4.47.

Gef. » » 68.70, 69.27, » 7.11, 6.44, » 4.75.

Mit Salzsäure bildet die Säure ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz (Nadeln, Schmp. 227°), das sich mit Platinchlorid zu einer Doppelverbindung vereinigt.

Analyse: Ber. für $(C_{18}H_{20}NO_4Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 18.78.

Gef. » » 18.22.

Das leicht lösliche Ammoniak Salz verliert beim Eintrocknen auf dem Wasserbade Ammoniak unter Regenerirung der Säure. Das Pikrat Schmp. 212° ist in Wasser schwer löslich.

Diese leichte Bildung eines Dibenzylderivats charakterisirt auffällig die Reactionsfähigkeit resp. die lockere Bindung der an Methan- kohlenstoff gebundenen Atome und erinnert an die in mancher Hinsicht analoge Bildung von *p*-Dinitrodibenzyl und -stilben aus *p*-Nitro- benzylchlorid. Wir versuchten daher eine ähnliche Condensation auch bei der ω -Chlortoluylsäure durch Alkalien herbeizuführen, erhielten hier aber nur die schon von Kekulé und Dittmar beschriebene ω -Benzylalkohol-*p*-carbonsäure. Natriumalkoholat führt, zu gleichen Molekülen angewandt, das Chloramid in die entsprechende Aethoxyverbindung $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4COOH_2$ über, die aus Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 112° krystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 67.03, H 7.26, N 7.82.

Gef. » » 66.80, » 7.40, » 7.95.

und durch überschüssiges Natrium verseift wird. Die noch nicht beschriebene ω -Aethoxy-*p*-toluylsäure krystallisirt aus Wasser in Blättchen vom Schmp. 87° und löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$.

Procente: C 66.67, H 6.67.

Gef. » » 66.66, 66.33, » 6.93, 6.66.

Endlich sei noch eine Methode zur Darstellung der oben genannten Substanzen erwähnt, welche ebenfalls zu demselben Resultat führt, sich aber schliesslich als nicht so praktisch erwies.

p-Toluylsäure wurde durch Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid übergeführt und letzteres bei Siedetemperatur bis zum berechneten Gewicht chlorirt. Eine Trennung des Rohproducts, das von $230-270^{\circ}$ siedete, durch fractionirte Destillation gelingt schwierig. Aus dem zwischen 265 und 270° siedenden Antheilen konnte indess durch Behandlung mit Dimethylamin und nachträgliche Verseifung ebenfalls nach dem angegebenen Verfahren ω -Dimethylamin-*p*-toluylsäure dargestellt und durch Analyse des Platindoppelsalzes identificirt werden.

Folgende Anilinderivate wurden in bekannter Weise erhalten:

$C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CONH \cdot C_6H_5$. Schmp. 183° . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Analyse: Ber. Procente: C 79.47, H 5.96, N 9.27.

Gef. » » 79.36, » 6.11, » 9.13, 9.39.

$C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$. Schmp. 150° . Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol, Wasser, Ligroin.

$C_6H_5NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$. Perlmutterglänzende kleine Blättchen, leicht löslich in Alkohol, Xylol, schwer in Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Wasser. Natriumamalgam wirkt in der Kälte sehr langsam, schnell beim Erwärmen auf 50° unter Abspaltung von Anilin und *p*-Toluylsäure.

Analyse: Ber. Procente: C 74.00, H 5.72, N 6.15.

Gef. » » 74.00, » 5.80, » 5.93.

233. Emil Fischer: Ueber die Verbindungen der Zucker mit den Alkoholen und Ketonen ¹⁾.

(Vorgetragen in der Sitzung am 29. April vom Verfasser.)

Das früher beschriebene²⁾ Verfahren, Alkoholglucoside mit Hilfe starker Salzsäure zu bereiten, hat den doppelten Nachtheil, dass es bei den leicht zerstörbaren Zuckern, besonders bei den Ketosen, unbefriedigende Resultate giebt, und dass in allen Fällen die spätere Entfernung der Säure recht lästig ist. Diese Mängel fallen bei Anwendung von sehr verdünnter Salzsäure weg, und die Reaction findet ebenso vollkommen statt, wenn sie durch längeres Erwärmen unterstützt wird. Um Methylglucosid zu bereiten, genügt es z. B., Traubenzucker mit der fünffachen Menge Methylalkohol, welcher nur 0.25 pCt. Salzsäure enthält, 50 Stunden auf 100° zu erwärmen und die ohne Entfernung der Säure eingedampfte Lösung der Krystallisation zu überlassen. Ebenso wie bei dem älteren Verfahren bilden sich auch hier gleichzeitig die beiden Stereoisomeren, α - und β -Methylglucosid. Aber neben ihnen entsteht noch ein drittes Product, welches anfänglich an Menge überwiegt und später grösstentheils in die Glucoside übergeht. Will man dasselbe gewinnen, so ist es rathsam, den fein gepulverten Traubenzucker bei Zimmertemperatur mit 20 Theilen Methylalkohol, welcher 1 pCt. Chlorwasserstoff enthält, 10—12 Stunden bis zur völligen Lösung kräftig zu schütteln, dann die Flüssigkeit nach Entfernung der Salzsäure mit Silbercarbonat im Vacuum zu verdampfen und den Rückstand mit Essigäther auszulaugen. Die Verbindung konnte hier leider ebenso wenig wie bei den anderen Zuckerarten krystallisirt und analysirt werden; sie bildet einen farblosen, süssen, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aceton und Essigäther ziemlich schwer löslichen Syrup, welcher die Fehling'sche Lösung und Phenylhydrazin nicht verändert, von Emulsin, Hefeninfus und Diastase nicht gespalten, dagegen durch warme wässrige Säuren ausserordentlich leicht in Glucose zurückverwandelt wird.

¹⁾ Der Akademie der Wissenschaften zu Berlin vorgelegt am 7. März (S. Sitzungsberichte 1895, 219). ²⁾ Diese Berichte 26, 2400 und 27, 2478.