

Beobachtungen, analog den vorherigen Tafeln, habe ich folgende Siedepunktsäquivalente bestimmt:

$$I = 14 \quad S = 2 \quad N = 3.$$

Röterdam, den 29. Juli 1872.

### 192. Julius Strakosch: Ueber einige Derivate des Benzylamins.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXII; vorgelegt vom Verf.)

Das Benzylamin, ein Isomeres der drei Toluidine, das Methylamin der aromatischen Reihe, halb fett, halb aromatisch, ist jedenfalls eines der interessantesten primären Monamine.

Wenn die Derivate dieser Base bis jetzt nur wenig bearbeitet worden sind, so ist der Grund wohl nur in der Schwierigkeit ihrer Darstellung zu suchen. Die Ueberführung des Benzonitrils in Benzylamin nach Hrn. Mendius, selbst wenn man ersteren Körper nach dem Vorschlage des Hrn. Prof. Hofmann zunächst in Thiobenzamid verwandelt, ist zeitraubend und liefert nur eine geringe Ausbeute. Auch die Methode, nach welcher Hr. Cannizzaro diese Base zuerst gewonnen hat, nämlich durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid, ist keineswegs ergiebig, insofern, gerade wie man dies auch bei dem Zusammentreffen von Jodmethyl mit Ammoniak beobachtet hat, die Substitution leicht über das primäre Monamin hinausgeht. Das Hauptprodukt der Einwirkung des Ammoniaks auf Benzylchlorid ist der Menge nach jedenfalls Di- und Tribenzylamin.

Diesem Uebelstande zu begegnen, schien es zweckmässig, in diesem Fall die Wurtz'sche Methode, primäre Amine aus Cyansäure- und Cyanursäureaethern darzustellen, anzuwenden. Hr. E. Letts\*) hat vor kurzer Zeit das Cyanat und das Cyanurat des Benzyls dargestellt; diese leicht zu gewinnenden Körper eignen sich ganz besonders gut für den vorliegenden Zweck; man braucht dieselben nur mit Kaliumhydrat zu behandeln, um reichliche Mengen von Benzylamin zu erhalten.

Um diese Methode im Grossen auszuführen, verfährt man am besten in folgender Weise: Das Benzylchlorid wird mit mehr als der molekularen Menge Silbercyanat in einer Retorte mit aufgesetztem Kühler im Paraffinbade bis zum Eintreten der Umbildung erwärmt; die anfangs sehr heftige Reaction ist schnell vorüber und es braucht nunmehr das gebildete Benzylcyanat und -cyanurat nur noch über freiem Feuer von dem Chlorsilber abdestillirt zu werden. Es bedarf einer sehr hohen Temperatur, um das Cyanurat überzutreiben. Das so gewon-

\*) Letts, diese Berichte 1872, 90.

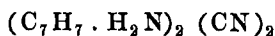
nene Destillat stellt entweder eine braune Flüssigkeit oder eine starre Masse dar, je nachdem sich weniger oder mehr Cyanurat gebildet hat; auch enthält es in den meisten Fällen etwas Benzylchlorid, welches der Reaction entgangen ist. Da man sich, ohne bedeutende Verluste an Cyanat und Cyanurat zu erleiden, auf eine Reinigung nicht einlassen kann, so wird das Destillat direkt mit Kalihydrat digerirt und alsdann der Destillation unterworfen. Unvermeidlich bildet sich in Folge der Anwesenheit einer kleinen Menge unzersetzten Benzylchlorids neben dem Monobenzylamin auch etwas Di- und Tribenzylamin. Zur Reinigung wird das Produkt mit warmer Salzsäure behandelt; das salzsaure Tribenzylamin bleibt ungelöst, und aus der Lösung krystallisirt salzsaures Dibenzylamin rasch aus; die Mutterlauge enthält reines salzsaures Benzylamin. Man kann auch das Destillat mit Wasser behandeln, in dem sich nur das Monobenzylamin auflöst, während Di- und Tribenzylamin zurückbleiben. Das Benzylamin wird alsdann aus dem salzsauren Salz mit Kali freigemacht, über Aetzkali getrocknet und der Destillation unterworfen.

Die so bereitete Base siedet constant bei  $185^{\circ}$ . Die Ausbeuten, welche nach diesem Verfahren erhalten wurden, waren stets gute; es ist jedoch rathsam, mit kleinen Portionen zu arbeiten und nicht mehr als 50 Grm. Benzylchlorid für eine Operation zu verwenden.

Im Besitze grösserer Quantitäten Benzylamins habe ich einige Derivate dargestellt, die den entsprechenden Toluidinverbindungen isomer sind.

*Cyanbenzylamin.* Leitet man trocknes Cyangas in eine kalt gehaltene Benzylaminlösung, so nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Färbung an; nach mehreren Stunden bildet sich ein krystallinischer Absatz, der abfiltrirt durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Die Analyse zeigt, dass dieser Körper ein dem von Hrn. Prof. Hofmann entdeckten Cyananilin analoges Additionsprodukt von der Formel

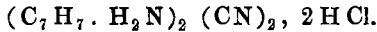


ist.

	Theorie.		Versuch.
C <sub>16</sub>	192	72.17	72.03
H <sub>18</sub>	18	6.73	7.13
N <sub>4</sub>	56	21.10	—
	166.	100.00.	

Das Cyanbenzylamin stellt farblose, glänzende Krystalle dar, die in Wasser nicht löslich sind, sich aber in Alkohol und Aether lösen; Schmelzpunkt  $140^{\circ}$ . Die alkoholische Lösung, mit Salzsäure versetzt, liefert ein salzsaures Salz, welches sich in weissen, seideglänzenden Nadeln ausscheidet; dies ist in Alkohol und Wasser löslich,

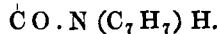
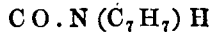
und bildet eine krystallinische Platin-Doppelverbindung Die Zusammensetzung des salzsauren Salzes ist:



	Theorie.	Versuch.
Chlor . . .	20.94	20.45.

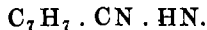
Das Cyanbenzylamin darf mit Salzsäure nicht längere Zeit erwärmt werden, insofern es dem Cyananilid analog in Benzyloxamid, Dibenzylloxamid und bei noch längerem Erhitzen selbst in Oxamid übergeht.

*Dibenzylloxamid.* Dieser Körper kann auch direct erhalten werden durch Kochen von Benzylamin mit Oxalsäureäther; aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, stellt er weisse, atlasglänzende Schuppen dar, die in heissem Alkohol schwer, in Wasser und Aether unlöslich sind; Schmelzpunkt  $216^{\circ}$ . Die Analyse führt zu der Formel:



	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff . . .	71.5	71.22
Wasserstoff . . .	5.97	6.43.

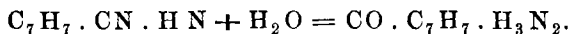
*Einwirkung des Chlorcyans auf Benzylamin.* *Cyanbenzylamid.* Leitet man trocknes Chlorcyan in eine kalt gehaltene ätherische Lösung wasserfreien Benzylamins bis zur Sättigung, so scheidet sich während des Einleitens reines salzsaures Benzylamin aus. Wird die von dem Salze abfiltrirte Flüssigkeit vom Aether befreit, unter die Luftpumpe gestellt, so krystallisirt nach kurzer Zeit ein leicht schmelzbarer Körper in durchsichtigen Platten aus, welcher aus Aether umkrystallisirt wird. Die Analyse charakterisirt diese Verbindung als Cyanbenzylamid:



	Theorie.		Versuch.
$\text{C}_8$	96	72.72	72.92
$\text{H}_8$	8	6.07	6.50
$\text{N}_2$	28	21.21	—
	132.	100.00.	

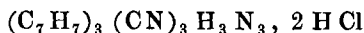
Das Cyanbenzylamid ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich; Schmelzpunkt  $33^{\circ}$ ; mit Salzsäure liefert es kein salzsaures Salz, sondern verwandelt sich beim Kochen mit dieser Säure und selbst mit Wasser in Monobenzylharnstoff, der durch Bestimmung des Schmelzpunkts ( $144^{\circ}$ ) und Vergleichung son-

stiger Eigenschaften, mit dem schon früher dargestellten identificirt wurde.



*Tribenzylmelamin.* Die Krystalle des Cyanbenzylamids schmelzen allmählig schon bei gewöhnlicher Temperatur selbst in verschlossenen Gefässen oder unter der Luftpumpe und verwandeln sich in eine schwere Flüssigkeit, welche nach Verlauf einiger Zeit zähe wird und schliesslich ganz erstarrt; leichter und schneller erfolgt diese Metamorphose im Wasserbade. Das Wesen dieser Umbildung ist eine Polymerisirung, wie man sie längst bei dem Uebergang des Cyanamids in Melamin kennt, und wie sie erst neuerdings noch von Hrn. Prof. Hofmann bei der Bildung des Triäthylmelamins beobachtet worden ist.\*)

Die polymerisirte Substanz ist das Tricyantribenzyltriamin, welchem man auch den kürzeren Namen Tribenzylmelamin geben kann. Wird die erhärtete Masse mit Salzsäure behandelt, so bildet sich das salzsaure Salz dieser Base, welches nach der Formel



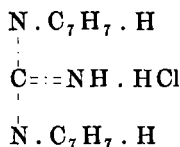
zusammengesetzt ist.

	Theorie.		Versuch.
C <sub>24</sub>	288	61.41	60.93
H <sub>26</sub>	26	5.54	6.04
N <sub>6</sub>	84	17.91	—
Cl <sub>2</sub>	71	15.14	15.62.
	469.	100.00.	

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer, in Salzsäure und Alkohol leichter löslich, es krystallisirt in Nadeln. Die daraus abgeschiedene Base, Tribenzylmelamin, krystallisirt in Blättern, die in Alkohol und Wasser löslich sind, und liefert eine Platin-Doppelverbindung. Der Schmelzpunkt liegt viel höher als der des Cyanbenzylamids.

*Dibenzylguanidin.* Benzylcyanamid, in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Benzylamin gekocht, liefert das salzsaure Salz einer Base, welche man Melbenzylamin, oder besser Dibenzylguanidin nennen könnte. Dieser Körper lässt sich auch auf die Art darstellen, dass man trocknes Chlorcyan in reines trocknes Benzylamin einleitet. Die Masse wird unter Wärmeentwicklung braun und verdickt sich nachgerade so, dass sie zuweilen erwärmt werden muss, um sie flüssig zu erhalten. Man erhält auf diese Weise einen Syrup, der allmählig krystallisirt. Wird derselbe in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, so krystallisirt nach kurzer Zeit das salzsaure Dibenzylguanidin in grösseren Blättern aus. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird durch die Formel

\*) Hofmann, diese Berichte 1869, 603.

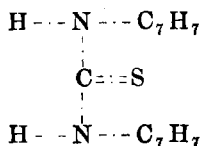


ausgedrückt.

	Theorie.		Versuch.
C <sub>15</sub>	180	65.33	65.17
H <sub>18</sub>	10	6.53	6.86
N <sub>3</sub>	56	17.07	—
Cl	35.5	11.07	11.42.
	<u>289.5.</u>	<u>100.00.</u>	

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich; Schmelzpunkt 176°. Mit Platinchlorid bildet es ein krystallisirbares Doppelsalz. Natron fällt aus der Lösung das Dibenzylguanidin zuerst als Oel, welches aber bald erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Base farblose Blätter oder Platten dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Schmelzpunkt 100°.

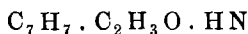
*Dibenzylsulfoharnstoff.* Man digerirt alkoholisches Benzylamin unter Rückflusskühlung so lange mit Schwefelkohlenstoff, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht; schon während des Erwärmens scheiden sich Krystalle aus. Wenn die Reaction zu Ende ist, dampft man zur Trockne ab, löst den Rückstand in Alkohol und krystallisirt mehrere Mal daraus um. Die so entstandene Verbindung enthält



	Theorie.		Versuch.
C <sub>15</sub>	180	70.21	69.84
H <sub>16</sub>	16	6.25	6.45
N <sub>2</sub>	28	10.94	—
S	32	12.5	12.22
	<u>256.</u>	<u>100.00.</u>	

Der Dibenzylsulfoharnstoff bildet grosse glänzende vierseitige Tafeln, die bei 114° schmelzen, in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol und Aether lösen. Beim Entschwefeln mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung erhält man Dibenzylharnstoff, jedoch gelang es mir bis jetzt nicht, durch Entschwefeln in Gegenwart von Ammoniak eine dem oben beschriebenen Dibenzylguanidin isomere oder identische Verbindung zu erhalten.

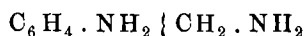
*Benzylacetamid.* Wasserfreie Essigsäure wird im Kolben mit aufrecht stehendem Kühler einige Stunden mit Benzylamin erhitzt; die Flüssigkeit bräunt sich, setzt jedoch keine Krystalle ab. Destillirt man aber die überschüssige Essigsäure ab, so wird der Rückstand der ganzen Masse nach fest. Der Siedepunkt der Acetverbindung liegt über 250°. Das Destillat erstarrt zu strahlig gruppirten Nadeln. Die Substanz konnte nur durch Destillation gereinigt werden, wobei sich eine kleine Menge zu zersetzen scheint. Die Analysen zeigen einen kleinen Verlust an Kohlenstoff, lassen aber über die Formel



keinen Zweifel,

	Theorie.	Versuch.	
		I	II
Kohlenstoff	72.55	71.6	71.52
Wasserstoff	7.51	7.85	7.76.

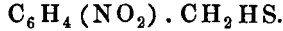
Die Verbindung ist in Aether und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daher aus diesen Lösungen, selbst unter der Luftpumpe sehr schwer aus. In Wasser ist der Körper nicht löslich; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 30°. Die in heissem Wasser geschmolzene Substanz schwimmt als Oel auf der Oberfläche des Wassers. Das Benzylacetamid hat einen angenehm blumenartigen Geruch. Bemerkenswerth ist die ausserordentliche Stabilität dieses Körpers, von Säuren wird er gar nicht angegriffen; auch mittelst Kali ist es mir bis jetzt nicht gelungen, die Acetgruppe aus demselben herauszunehmen, obwohl ich es an Versuchen nicht habe fehlen lassen. Ich hatte nämlich die Acetverbindung in der Absicht dargestellt, sie zu nitriren und aus der Nitroverbindung in bekannter Weise das Nitrobenzylamin zu gewinnen, welches amidirt ein Diamin



geliefert haben würde, welches halb Toluidin, halb Benzylamin gewesen wäre. Das Benzylacetamid nitriert sich leicht, man stumpft die überschüssige Salpetersäure mit Natriumcarbonat ab und zieht die Nitroverbindung mit Aether aus; sie krystallisirt in gelben, zerfliesslichen Nadeln oder Blättern. Auch aus dieser Verbindung konnte ich die Acetgruppe nicht entfernen, ohne den Körper zu zerstören.

Das in Aussicht genommene Benzylidiamin konnte sich noch auf zwei anderen Wegen erreichen lassen: nämlich durch Behandlung des Nitrobenzylchlorids mit Schwefelammonium, dessen Schwefelwasserstoff die Nitrogruppe amidiren, dessen Ammoniak dem Chlor die Amidogruppe substituiren würde; oder aber durch Amidiren der Methylgruppe mittelst Ammoniak und darauf folgendes Amidiren der im aromatischen Theile des Nitrobenzylchlorids befindlichen Nitrogruppe durch irgend ein Reductionsmittel.

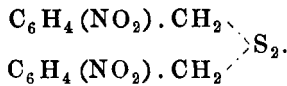
Behandelt man Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem Schwefelammonium, so scheiden sich schon in der Kälte, besser in der Wärme Krystalle aus. Abfiltrirt und aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, zeigen die Krystalle die Zusammensetzung eines nitrirten Benzylmercaptans:



	Theorie.		Versuch.
C <sub>7</sub>	84	49.72	49.35
H <sub>7</sub>	7	4.14	4.49
N	14	8.28	—
O <sub>2</sub>	32	18.93	—
S	32	18.9	18.04
	<hr/> 169.	<hr/> 100.00.	

Das Nitrobenzylmercaptan stellt farblose, glänzende Blättchen dar, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich sind, und bei 140° schmelzen.

Beim längeren Behandeln des Nitrobenzylmercaptans mit Schwefelammonium oder Ammoniak erhielt ich das Nitrobenzylbisulfid

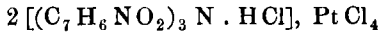


	Theorie.		Versuch.
C <sub>14</sub>	168	50.00	49.63
H <sub>12</sub>	12	3.58	4.1
N <sub>2</sub>	28	8.33	—
O <sub>4</sub>	64	19.05	—
S <sub>2</sub>	64	19.05	19.72.
	<hr/> 336.	<hr/> 100.00.	

Es bildet eine gelbe mikrokrystallinische Substanz, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist, und bei 89° schmilzt. Das Nitrobenzylmercaptan bildet sich auch beim Kochen von Kaliumsulfhydrat mit Nitrobenzylchlorid.

Wird dagegen das Nitrobenzylchlorid, welches, beiläufig bemerkt, schwer in grossen Mengen zu erhalten ist, da beim Nitriren des Chlorids Oxydation eintritt, wodurch die Ausbeute herabgedrückt wird, mit alkoholischem Ammoniak in eine Röhre eingeschlossen, so scheidet sich Chlorammonium aus, und es entsteht ein Gemenge verschiedener Basen, dessen Eigenschaften indessen für eine nähere Untersuchung nur wenig Verlockendes hatte.

Die Existenz eines nitrirten Tribenzylamins in diesem Gemenge liess sich durch die Platinbestimmung nachweisen. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Platin . . .	18.77	18.28.

Das salzsaure Salz dieser Base bildet weisse Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind. Wahrscheinlich sind in dem Reductionsprodukte auch nitrirte Mono- und Dibenzylamine vorhanden, ich bin jedoch nicht im Stande gewesen, diese Körper zu isoliren.

Ich habe die Absicht, die Darstellung eines Benzylendiamins mit amidirter Benzyl- und Methylgruppe noch auf andere Weise zu versuchen, und hoffe der Gesellschaft bald weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand machen zu können.

### 193. Anton Pfeiffer: Einige Bemerkungen über den Isobutylaldehyd.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CXIII; vorgetragen vom Verfasser.)

Da der Isobutylaldehyd bis jetzt wenig bekannt ist, — ich finde ihn nur in einer kurzen Notiz von Pierre und Puchot\*) flüchtig erwähnt, — so habe ich denselben aus dem Isobutylalkohol, welcher jetzt in völliger Reinheit im Handel zu haben ist, in grösserer Menge dargestellt, und einige Derivate desselben untersucht.

Zur Darstellung des Isobutylaldehyds wurde Anfangs das von Parkinson für den Acetaldehyd angegebene Verfahren eingeschlagen, dasselbe wurde aber wieder verlassen, da es neben kleinen Mengen Aldehyds stets eine erhebliche Quantität Säure lieferte.

Man hat bei dieser Methode die Reaction nur wenig in der Hand, die *in statu nascendi* befindliche Chromsäure wirkt leicht zu energisch, und die Oxydation geht zu weit. Es wurde deshalb in der Folge statt eines Gemisches von Kaliumbichromat und Schwefelsäure stets reine Chromsäure in Anwendung gebracht und folgendes Verfahren mit zufriedenstellendem Erfolge eingeschlagen:

100 Gr. Isobutylalkohol wurden mit  $\frac{3}{4}$  Liter Wasser gemengt in eine tubulirte Retorte gebracht und mit einer Lösung von 95 Gr. Chromsäure versetzt. Der Chromsäurelösung mussten etwa 90 C. C. concentrirte Schwefelsäure beigemischt sein, um dem gebildeten Chromoxyd-

\*) Pierre und Puchot, Compt. rend. 70. 434.