

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₂₀	240	45.28	45.51 C	45.59 C
H ₃₃	33	6.23	6.76 H	6.53 H
O _{7½}	120	22.64	—	—
Ba	137	25.85	—	—
	530	100.00		

Ist es bei der Abweichung der beiderseitigen physikalischen Eigenschaften auch nicht wahrscheinlich, dass das Caryophyllin dem Campher in der Zusammensetzung nahe steht, so zeigt es, wie aus dem Gesagten hervorgeht, doch darin einige Aehnlichkeit mit demselben, dass es durch Salpetersäure zu einer Säure oxydirt wird, welche freilich von den aus Campher entstehenden Säuren in Eigenschaften und Zusammensetzung sehr verschieden ist. Resultate weiterer Versuche mit Caryophyllin und Caryophyllinsäure hoffe ich später der Gesellschaft vorlegen zu können.

289. Julius Strakosch: Ueber Nitro- und Amidobenzylamide.

(Mittheilung aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXV.)

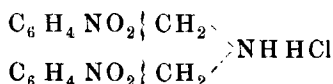
In einer früheren Arbeit „Ueber einige Derivate des Benzylamins“ habe ich die Hoffnung ausgesprochen, dass es mir gelingen werde, durch Reaction zwischen Nitrobenzylchlorid und Ammoniak und hierauf folgende Reduction der entstandenen Nitrobenzylamine Basen zu gewinnen, welche sich vom Toluol in der Weise ableiten, dass sie Ammoniakreste gleichzeitig im Benzolkern und in der Seitenkette enthalten. Wie ich im Folgenden zeigen werde, ist mir die Darstellung solcher Körper in der That gelungen.

Bevor ich jedoch auf den angedeuteten Gegenstand selbst komme, mögen noch einige Details über die Darstellung des zu den Versuchen erforderlichen Materials, des Nitrobenzylchlorids, Platz finden. Die vortheilhafteste Darstellungsmethode dieses Körpers ist folgende:

Zu rauchender Salpetersäure, welche auf -15° abgekühlt ist, setzt man tropfenweise Benzylchlorid, bis die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe angenommen hat. Hierauf giesst man in kaltes Wasser, wäscht den ausgeschiedenen Brei wiederholt mit Wasser, presst die Flüssigkeit ab und krystallisirt das Nitrobenzylchlorid aus Alkohol um.

Versuche, welche gemacht wurden, Nitrobenzylchlorid durch alkoholisches Ammoniak in Nitrobenzylamin zu verwandeln, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Erst bei 100° fand eine Reaction statt, es schied sich Chlorammonium aus, und die Flüssigkeit wurde braun. Die durch Alkali abgeschiedenen Basen waren harzartige

Körper, welche bei der Untersuchung keinen Erfolg erwarten liessen. Günstiger verlief die Reaction bei Anwendung wässrigen Ammoniaks. Als man Nitrobenzylchlorid mit Salmiakgeist bei 100° digerirte, war bereits nach zwei Stunden die Umsetzung vollständig. Die in der Röhre als brauner Brei ausgeschiedenen Basen wurden mit verdünnter Salzsäure gekocht, wodurch ein Theil gelöst wurde, während die grössere Menge ungelöst blieb. Aus der salzsauren Lösung schied sich ein Salz aus, welches, aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt, bei der Analyse folgende auf das salzsaure Salz des sekundären Nitrobenzylamins



stimmende analytische Zahlen lieferte:

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₄	168	51.93	52.1	52.23
H ₁₄	14	4.32	4.54	4.69
N ₃	42	12.99	13.21	—
O ₄	64	19.79	—	—
Cl	35.5	10.97	10.72	—
	323.5	100.00		

Das salzsaure sekundäre Nitrobenzylamin krystallisirt in glänzenden gelblichen Säulen, ist in heissem Wasser, Alkohol und heisser Salzsäure schwer löslich, schmilzt bei 212° und giebt mit Platinchlorid ein in lichtgelben Nadelchen krystallisirendes Platindoppelsalz, welches in heissem Wasser und Alkohol fast gar nicht löslich ist. Die Platinbestimmung lieferte auf die Formel (C₁₄ H₁₃ N₃ O₄ H Cl)₂ Pt Cl₄ stimmende Zahlen

	Theorie.	Versuch.
Pt	19.98	19.78

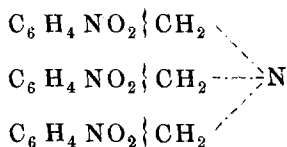
Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt auf Zusatz von Natron die Base in Form einer gelblichen, körnig krystallinischen Masse, die aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt wurde. Die Reinheit der Base erhellt aus folgenden analytischen Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₄	168	58.53	58.86	58.36
H ₁₃	13	4.53	4.82	4.79
N ₃	42	14.63	14.91	—
O ₄	64	22.31	—	—
	287	100.00		

Sekundäres Nitrobenzylamin zeichnet sich durch ausserordentliches Krystallisationsvermögen aus. Es bildet grosse gelblich glänzende

Blätter, welche in heissem Alkohol löslich, in Aether und Wasser unlöslich sind. Bei 93° schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, welche bei 80° wieder erstarrt. Die Base geht mit Wasserdämpfen nicht über, aber für sich erhitzt, scheint sie unzersetzt zu destilliren.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand des Produkts der Einwirkung von Ammoniak auf Nitrobenzylchlorid wurde aus Nitrobenzol und dann aus Essigsäure umkrystallisirt und analysirt. Die daraus gewonnenen Zahlen stimmen auf ein tertiäres Nitrobenzylamin



	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₂₁	252	59.72	59.47	59.61
H ₁₈	18	4.26	4.48	4.52
N ₄	56	13.27	13.42	—
O ₆	96	22.75	—	—
	422	100.00		

Tertiäres Nitrobenzylamin krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln, welche in heissem Alkohol sehr wenig, in Wasser und Aether nicht löslich sind. Nitrobenzol und Essigsäure wirken in der Hitze lösend. Es schmilzt bei 163° unter Entwicklung eines angenehmen Geruchs.

Es zeigt gar keine basischen Eigenschaften mehr, was bei der Anwesenheit der drei Nitrogruppen vorauszusehen war. Das tertiäre Nitrobenzylamin entsteht nicht nur beim Einschliessen von Nitrobenzylchlorid mit Ammoniak, sondern auch beim mehrstündigen Digeriren von sekundärem Nitrobenzylamin mit einer alkoholischen Nitrobenzylchloridlösung bei 100° im geschlossenen Rohr. Nach etwa vier Stunden ist die Bildung des tertiären Nitrobenzylamins vollendet, und letzteres krystallisirt in der Röhre aus. Waschen mit heissem Alkohol genügt, um es ganz rein zu erhalten.

Da sich beim Behandeln von Benzylchlorid mit Ammoniak alle drei Amine bilden, so war man zu der Annahme berechtigt, dass auch das primäre Nitrobenzylamin neben den andern beiden Basen aufzufinden sein werde. Trotzdem war es nicht möglich, selbst unter den verschiedenartigst modificirten Bedingungen primäres Nitrobenzylamin zu erhalten. Auch ein Versuch, sekundäres Nitrobenzylamin mit gasförmiger Salzsäure in Nitrobenzylamin und Nitrobenzylchlorid zu spalten, misslang, da die hohe Temperatur, bei der erst die Zersetzung vor sich geht, Verkohlung der Substanz bewirkt. Durch Einschliessen

von Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem Ammoniak erhält man rothgefärbte Basen, bei denen die Nitrogruppe bereits angegriffen zu sein scheint.

Eine weitere Beobachtung verdient noch Erwähnung, welche ich bei der Behandlung von Nitrobenzylchlorid mit Ammoniak gemacht habe. Löst man nämlich das gebildete Rohprodukt in heisser Salzsäure und lässt das früher beschriebene sekundäre Nitrobenzylamin auskrystallisiren, so findet man in der Mutterlauge noch ein salzsaures Salz gelöst. Auf Zusatz von Natron fällt daraus eine Base in gelben Flocken, die sich in warmer Salzsäure wieder lösen. Aus dieser Lösung scheidet sich nach längerer Zeit ein Hydrochlorat in weissen Warzen aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser analysirt wurde.

Die Zahlen stimmen auf salzsaures secundäres Nitrobenzylamin.

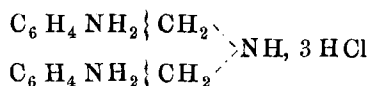
	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	51.93	52.10	51.73
H	4.32	4.56	4.61
Cl	10.97	10.82	—

Dieses salzsaure Salz erscheint, wie bereits erwähnt, in matten warzenförmigen Krystallaggregaten, die in heissem Wasser, Alkohol und heisser Salzsäure ziemlich leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 173°. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung fällt nach längerer Zeit ein orangegelbes mikrokrystallinisches Platindoppelsalz. — Die Base selbst fällt durch Natron aus dem salzsauren Salz in Form von gelben amorphen Flocken, die sich aus Alkohol in gelben Warzen abscheiden und von Wasser nicht gelöst werden. Ihr Schmelzpunkt ist nicht scharf definirt, liegt aber höher wie 100°.

Die beschriebene Substanz bildet sich bei der Reaction in ziemlich geringen Mengen, so dass bis jetzt eine Analyse der freien Base nicht ausgeführt werden konnte. Wie aus den Eigenschaften hervorgeht, ist diese Base mit dem in grösseren Mengen entstandenen secundären Nitrobenzylamin nicht identisch, sondern isomer. — Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob die in geringer Menge sich bildende Base vielleicht einer Verunreinigung des Nitrobenzylchlorids ihre Entstehung verdanke, wurde letzteres aus Alkohol fractionirt krystallisirt und von jeder Fraction der Schmelzpunkt genommen. Derselbe war unverändert 72°. Dass dieses bei 72° schmelzende Nitrobenzylchlorid kein Gemenge von Isomeren ist, geht aus den Versuchen von Grimaux hervor, welcher bei der Oxydation desselben reine Nitrodracylsäure erhielt. Auch das beim Nitriren des Benzylchlorids sich abscheidende Oel ist keine dem Nitrobenzylchlorid isomere Substanz, besteht vielmehr, wie ich mich überzeugte, aus Benzylchlorid, welches nur geringe

Mengen eines Nitrokörpers gelöst enthält. Schliesslich wurden die einzelnen durch Krystallisiren erhaltenen Fractionen mit Ammoniak eingeschlossen und aus jeder derselben jenes Isomere in geringer Menge erhalten. Um die in Rede stehende Base noch näher zu untersuchen, bedarf man grosser Mengen Rohmaterials, welche ich mir zu verschaffen gedenke.

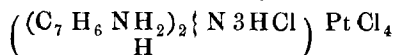
Secundäres Amidobenzylamin. Der Versuch, secundäres Nitrobenzylamin mit Schwefelammonium zu reduciren, misslang. Dagegen vollzieht sich die Reduction mit Leichtigkeit, wenn die salzsaure Lösung der nitrirten Base mit Zinn behandelt wird. Aus dem entstehenden nadelförmig anschliessenden Zindoppelsalze ist es leicht durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff das salzsaure secundäre Amidobenzylamin oder nach dem Uebersättigen mit Natronlauge durch Ausschütteln mit Aether die freie Base zu gewinnen. Das salzsaure Salz gab nach dem Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure folgende auf die Formel



stimmende analytische Data:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₁₄	168	49.92	49.72	49.81
H ₂₀	20	5.94	6.21	6.30
N ₃	42	12.47	—	—
Cl ₃	109.5	31.67	31.41	—

Das salzsaure Salz bildet weisse, glänzende Blättchen, die in Wasser leicht, in Salzsäure schwerer, in Alkohol und Aether nicht löslich sind. Das entsprechende Platindoppelsalz krystallisirt in grossen spiessartigen rothgelben Nadeln, die von heissem Wasser leicht, von Salzsäure schwerer, von Alkohol nicht gelöst werden. Der Formel



entspricht der gefundene Platinegehalt.

	Theorie.	Versuch.
Platin	29.16	28.82

Secundäres Amidobenzylamin fällt durch Natron aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in atlasglänzenden Nadeln oder Blättern, die sowohl von Wasser als Alkohol und Aether in der Wärme gelöst werden und bei 106° schmelzen. Wird dagegen das salzsaure Salz direct mit Natron behandelt, so scheidet sich die Base in Form eines dicken braunen Oels ab, das erst nach längerer Zeit erstarrt. Die Base für sich erhitzt destillirt unzersetzt, geht aber mit

Wasserdämpfen nicht über. Sie färbt sich an der Luft leicht braun. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

	Theorie.	Versuch.
C	74.00	73.79
H	7.48	7.72

Das schwefelsaure und salpetersaure Salz krystallisirt in atlasglänzenden leicht löslichen Nadeln.

Tertiäres Amidobenzylamin. Durch Reduction von tertiärem Nitrobenzylamin bildete sich nur in wenigen Fällen die tertiäre amidirte Base. Die längere Einwirkung der Reduktionsmittel, namentlich von Zinn und Salzsäure, bewirkt Spaltung in secundäres Amidobenzylamin und Toluidin. Die Reaction verläuft hier wohl in zwei Phasen. Es tritt zuerst Reduction der Nitrogruppen ein, dann erstreckt sich die Wirkung der Salzsäure weiter und bewirkt Sprengung des Moleküls; die dadurch frei gewordenen Valenzen werden durch Wasserstoff gesättigt. Eine ähnliche jedoch einfachere Spaltung erleidet ja Tribenzylamin beim Ueberleiten von gasförmiger Salzsäure in der Wärme, unter Bildung von Dibenzylamin und Chlorbenzyl.

Lässt man Zinn und Salzsäure auf tertiäres Nitrobenzylamin nur so lange einwirken, bis Lösung eingetreten ist, und fällt dann sogleich das Zinn mit Schwefelwasserstoff, so erhält man ein leicht lösliches salzsaures Salz, welches auf Zusatz von Natronlauge eine weisse, krystallinische Base liefert, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Theorie.	Versuch.
C ₂₁	252	75.91
H ₂₄	24	7.22
N ₄	56	16.87
	332	100.00

$$\text{C}_6 \text{H}_4 \text{NH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{N}$$
 welche der Formel $\text{C}_6 \text{H}_4 \text{NH}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{N}$ entsprechen.

Tertiäres Amidobenzylamin krystallisirt in demantglänzenden Oktaedern, die in heissem Alkohol und Aether gut, in Wasser nicht löslich sind, bei 136° schmelzen, mit Wasserdämpfen nicht übergehen, für sich erhitzt dagegen unzersetzt zu destilliren scheinen.

Das salzsaure Salz besteht aus gelben Krystallnadeln, die in Wasser, Salzsäure, Alkohol so löslich sind, dass es nicht im Zustande vollkommener Reinheit erhalten werden konnte. Eine Chlorbestimmung musste aus diesem Grunde unterbleiben. Das entsprechende Platindoppelsalz ist ein amorpher gelber Körper.

Dauert die Einwirkung von Zinn und Salzsäure etwa eine Stunde,

so ist die Spaltung in Toluidin und secundäres Amidobenzylamin vollendet. Man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und zieht mit heisser Salzsäure aus. Aus der Lösung krystallisirt salzsaures secundäres Amidobenzylamin rasch aus, während salzsaures Toluidin in der Mutterlauge bleibt. Das secundäre Amidobenzylamin wurde durch Kohlenwasserstoffbestimmung und Schmelzpunkt mit der aus secundärem Nitrobenzylamin erhaltenen Base identificirt. Das Toluidin wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt und durch den Schmelzpunkt 45° und die Darstellung des Platinsalzes mit Paratoluidin identisch gefunden.

Die Spaltung des tertiären Nitrobenzylamins mit Zinn und Salzsäure gab mir noch Veranlassung, secundäres Amidobenzylamin längere Zeit auf dieselbe Weise zu behandeln, aber in keinem der angestellten Versuche ergab sich eine analoge Spaltung in Toluidin und primäres Amidobenzylamin.

Da ich weder durch Behandlung von Nitrobenzylchlorid mit Ammoniak und Schwefelammonium, noch durch Nitriren des Acetobenzylamids im Stande war, primäres Nitro- respective Amidobenzylamin zu gewinnen, so nahm ich von der Verfolgung dieses Zieles vorläufig Abstand, machte aber den Versuch, durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Anilin ein Nitrobenzylamin darzustellen, in welchem ein Wasserstoff des Ammoniakrestes durch Phenyl vertreten ist, einer Base also, welche einem Nitrobenzylamin sehr nahe steht.

Nitrobenzylphenylamin. Nitrobenzylchlorid mit einem Ueberschuss von Anilin übergossen, löst sich unter Wärmebindung. Erhitzt man die Lösung einige Minuten in einem Kolben zum Sieden und lässt erkalten, so lässt sich die stattgefundene Reaction daran erkennen, dass das Produkt eine ziemlich dicke Consistenz angenommen hat. Man behandelt das Einwirkungsprodukt mit heisser Salzsäure, worauf die ganze Masse zu einem grauen Krystallbrei ansteht. Dieser wird mit einem grossen Ueberschuss verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei salzsaures Anilin in Lösung geht, während das salzsaure Salz der neugebildeten Base ungelöst zurückbleibt. Längeres Waschen mit Salzsäure nimmt die letzten Spuren Anilin hinweg, während jenes salzsaure Salz aus heisser Salzsäure umkrystallisirt und unter der Luftpumpe getrocknet wird. Die erhaltenen analytischen Zahlen entsprechen der Formel

$$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\left\{\text{CH}_2-\text{N}\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right. \text{HCl}$$

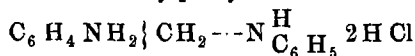
	Theorie.		Versuch.
C_{13}	156	58.98	58.72
H_{13}	13	4.91	5.15
N_2	28	10.59	10.83
O_2	32	12.10	—
Cl	35.5	13.42	13.61
	264.5	100.00	

Salzsaures Nitrobenzylphenylamin stellt weisse, glänzende Blättchen dar, welche in heissem absolutem Alkohol und heisser Salzsäure löslich sind, aber von Wasser sofort zersetzt werden unter Bildung von Salzsäure und freier Base. Wärme bewirkt dieselbe Spaltung, was den schwachen basischen Charakter andeutet. Das Platindoppelsalz bildet braune, glänzende Blättchen, die in Wasser und Salzsäure löslich sind. Freies Nitrobenzylphenylamin erhält man am leichtesten durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit Natron als gelbe körnige Masse. Die reine Base krystallisirt in glänzenden spiessartigen Nadeln von goldgelber Farbe, ist in heissem Alkohol, Aether und Benzol löslich, in Wasser unlöslich. Sie schmilzt bei 68° zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrt und sublimirt nicht.

Amidobenzylphenylamin. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitrobenzylphenylamin findet tiefer greifende Zersetzung statt. Ein Geruch nach Anilin oder Toluidin ist deutlich wahrnehmbar, was auf eine Spaltung der Base hindeutet. Schwefelammonium mit Nitrobenzylphenylamin einige Zeit in geschlossenen Röhren bei 100° digerirt führt nur dann zu günstigen Resultaten, wenn die Einwirkung auf kurze Zeit beschränkt bleibt. Auch hier findet, sobald die Digestion nicht rechtzeitig beendet wird, Zersetzung statt. Der Röhreninhalt wird vom Schwefelammonium durch Destillation befreit, der Rückstand in ziemlich concentrirter Salzsäure aufgenommen und mehrmals aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt. Das Produkt gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
C ₁₃	156	57.56	57.23
H ₁₆	16	5.90	6.22
N ₂	28	10.34	—
Cl ₂	71	26.20	25.90
	271	100.00	

Das salzsaure Amidobenzylphenylamin



krystallisirt in glänzenden Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Salzsäure schwerer löslich sind. Das zugehörige Platinsalz ist amorph und von dunkelgelber Farbe.

Auf Zusatz von Natron zum salzsauren Salz fällt die Base in seideglänzenden Schuppen nieder, welche sich an der Luft roth färben. Aether, Alkohol und Benzol lösen sie leicht, Wasser wird am besten zum Umkrystallisiren verwendet. Der Schmelzpunkt der Base ist 88°; von Wasserdämpfen wird sie nicht übergetrieben. Der Siedepunkt konnte wegen Mangels an Substanz nicht bestimmt werden.