

Benzanilid in prachtvoll irisirenden Blättchen, welche bei 140° schmelzen, in ausgezeichneter Weise die Indopheninreaction zeigen und nach ihrer Analyse das Anilid einer Thiophensäure,  $C_4H_3S \cdot CONHC_6H_5$ , darstellten; leider sind unsere Versuche, den Körper zu spalten, noch nicht von Erfolg gewesen, indem bei diesen Reactionen eine vollständige Zersetzung eintritt.

Göttingen, 13. August 1885.

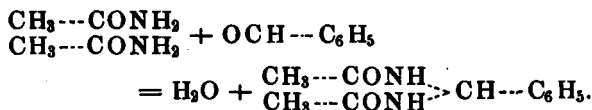
#### 469. R. Leuckart: Ueber eine neue Bildungsweise von Tribenzylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Einwirkung primärer Säureamide auf aromatische Aldehyde ist vor längerer Zeit schon von Roth<sup>1)</sup> zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht worden.

Bei seinen Versuchen beobachtete genannter Forscher, dass zwei Moleküle eines Amids mit einem Molekül Aldehyd beim Erhitzen unter Wasseraustritt leicht in Reaction treten.

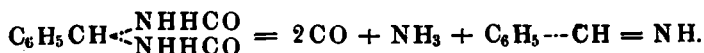


Die gebildeten Körper, vom Typus Benzylidendiacetimid, indifferenten Natur, sind hauptsächlich durch die Eigenschaft charakterisirt, ebenso leicht, wie sie unter Wasseraustritt aus ihren Componenten gebildet werden, unter Aufnahme eines Moleküles Wasser wieder in dieselben zu zerfallen.

Das erste Glied dieser Reihe von Verbindungen, das Condensationsproduct zwischen Formamid und Benzaldehyd ist von Roth nicht dargestellt worden, und doch hatte bei der Unbeständigkeit des Formamids, bei seiner Neigung in höherer Temperatur in Kohlenoxyd und Ammoniak, beziehungsweise in Wasser und Blausäure zu zerfallen, gerade dieser Körper in mancher Beziehung Interesse. U. A. hoffte

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 154, 72.

ich von ihm aus zu dem bislang noch unbekanntem, immerhin aber recht interessanten Benzylidenimid zu gelangen.



Ein Versuch nun, der in Folge dessen angestellt wurde, Benzylidenformimid nach Roth's Methode aus Benzaldehyd und Formamid darzustellen, führte auffallender Weise zu ganz anderem Resultate. Die Unbeständigkeit des Formamids kommt schon bei Verlauf der Reaction zur Geltung, allerdings ohne dass dabei das erwartete Benzylidenimid gebildet wird.

In ähnlicher Weise, wie mit reinem Formamid, verläuft auch die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Benzaldehyd, bei Gegenwart oder Abwesenheit wasserentziehender Mittel.

Wird Benzaldehyd mit etwas mehr als dem gleichen Gewichte Ammoniumformiat langsam im Oelbade erhitzt, so schmilzt bei ungefähr 100° das Ammonsalz langsam zu einer homogenen Flüssigkeit, welche schwerer als der Aldehyd, zu Boden sinkt. Bei ungefähr 180° beginnt dann von der Berührungsfäche beider Schichten aus eine merkliche Reaction; es entweicht kohlen-saures Ammoniak in Strömen, während sich ein fester Körper auszuschcheiden beginnt. Nach mehrstündigem Erhitzen wird derselbe abfiltrirt, mit Wasser und etwas verdünnter Natronlauge gewaschen und mit verdünntem Alkohol aufgekocht oder auch mit Aether extrahirt. In beiden Fällen gehen gebildete basische Producte in Lösung, während eine indifferente, weisse, krystallinische Substanz zurückbleibt. Dieselbe ist sehr schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln, indifferenter Natur und zeichnet sich durch ihren Sauerstoff- und Stickstoffgehalt und einem sehr hoch liegenden Schmelzpunkt aus. Dieselbe habe ich noch nicht genauer charakterisirt, da es mir bis jetzt noch nicht gelang eine bestimmte Zusammensetzung festzustellen; sie entsteht zu ungefähr 10 pCt. vom angewandten Aldehyd.

Viel leichter gelingt es aus dem in Lösung gegangenen Theile bestimmte Körper zu isoliren. Wird der ätherische Auszug vom Aether befreit, so scheiden sich nach Zusatz von heissem Alkohol beim Erkalten blendend weisse, prachtvollte Blättchen ab, welche sofort analysenrein sind; es genügt dieselben abzusaugen und mit etwas verdünntem kalten Alkohol auszuwaschen. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren bleibt der Schmelzpunkt 91° constant und die Analyse liefert Zahlen, welche sich für eine Verbindung  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}$  berechnen.

1) 0.1905 g Substanz lieferten 0.6130 g Kohlensäure entsprechend 0.1672 g Kohlenstoff = 87.77 pCt. und 0.1274 g Wasser entsprechend 0.01416 g Wasserstoff = 7.43 pCt.

2) 0.2767 g Substanz lieferten 0.8902 g Kohlensäure entsprechend 0.2428 g Kohlenstoff = 87.74 pCt. und 0.1827 g Wasser = 0.023 g Wasserstoff = 7.33 pCt.

3) 0.4978 g gaben 21.5 ccm feuchten Stickstoff, gemessen bei 26° und 755 ccm Barometerdruck, entsprechend 0.0237 g Stickstoff gleich 4.76 pCt.

Für die Verbindung  $C_{21}H_{21}N$

	Berechnet	I.	Gefunden II.	III.	
C	87.80	87.77	87.74	—	pCt.
H	7.33	7.43	7.33	—	,
N	4.90	—	—	4.76	,

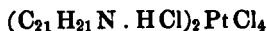
Zur weiteren Charakterisirung wurde die Substanz zunächst mit alkoholischer Salzsäure aufgeköcht. Es resultirte ein Körper, welcher in Wasser unlöslich, sich in siedendem Alkohol leicht löste und aus dieser Lösung in dicken Prismen krystallisirt erhalten wurde. Beim raschen Erkalten der concentrirten Lösung schied er sich in irisirenden Blättchen ab. Bei der Analyse lieferten 0.2603 g desselben mit Aetzkalk geglüht 0.1187 g Chlorsilber entsprechend 0.0293 g Chlor gleich 11.28 pCt.

Für die Verbindung  $(C_{21}H_{21}N)HCl$

	Berechnet	Gefunden
Cl	11.23	11.28 pCt.

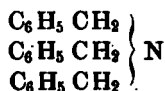
Diese Zusammensetzung wurde weiter noch durch die Analyse des Platindoppelsalzes controlirt, welches aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten sich in schönen orangegelben Nadeln ausschied.

0.2403 g desselben bei 120° getrocknet hinterliessen nach dem Glühen 0.0458 g Platin entsprechend 19.75 pCt., das Salz



enthält 19.76 pCt. Platin.

Der Körper zeigt somit die Zusammensetzung des von Cannizzaro<sup>1)</sup> und von Limpricht<sup>2)</sup> dargestellten und ausführlich untersuchten Tribenzylamins.



und ist nach seinen Eigenschaften an der Identität beider Verbindungen wohl nicht zu zweifeln. Nach dieser Darstellungsmethode lässt sich dieser Körper, welcher bis jetzt neben Mono- und Dibenzylamin bei

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, 24.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 144, 301.

der Einwirkung von Ammoniak auf Benzylchlorid gewonnen wurde, sehr leicht und rein erhalten, auch ist die Ausbeute befriedigend, indem 100 g Benzaldehyd 40 g ganz reinen Tribenzylamins lieferten.

Das vom ausgeschiedenen Tribenzylamin gewonnene alkoholische Filtrat enthält nun noch wie es scheint eine Reihe anderer Körper, welche ich bis jetzt noch nicht weiter untersucht habe. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt ein dickes schwer bewegliches Oel, circa 40 pCt. des Aldehyds, aus welchem sich nach langem Stehen Krystalle absetzen, welche gegen  $52^{\circ}$  schmelzen, mit deren Untersuchung ich beschäftigt bin.

Ebenso fordert die Bildungsweise des Tribenzylamins aus dem Aldehyd zu weiteren Versuchen auf. Sie ist unzweifelhaft auf nascirendes Kohlenoxyd zurückzuführen, welches nach Andreasch's<sup>1)</sup> Untersuchungen aus Ammoniumformiat beim trockenen Erhitzen entsteht. Dasselbe nimmt das Aldehydsauerstoffatom auf, worauf das reichliche Auftreten von Kohlensäure beziehentlich Ammoniumcarbonat zurückzuführen ist; die einzelnen reducirten Benzylidenmoleküle aber werden dann unter Fixirung eines Moleküles Ammoniak zu Tribenzylamin vereinigt. Diese Gesichtspunkte geben die Richtung an, nach welcher diese Beobachtung weiter zu verfolgen ist, Versuche welche ich mir hierdurch vorbehalten möchte, namentlich auch die Einwirkung anderer Ameisensäurederivate auf Aldehyd- und Keton-artige Substanzen.

Göttingen, den 12. August 1885.

#### 470. R. Leuckart: Ueber symmetrische und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Aus verschiedenen, hier nicht näher zu erörternden Gründen lag mir an der Gewinnung disubstituierter, symmetrisch wie unsymmetrisch constituierter Derivate der Bernsteinsäure.

Als geeignetste Repräsentanten dieser Körperklassen mussten sich mir hierbei nach den neueren Mittheilungen von R. Otto und H. Beckurts<sup>2)</sup> sowie von C. A. Bischoff und C. Rach<sup>3)</sup> die me-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 973.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 825.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 1202.