

**272. Hugo Amsel und A. W. Hofmann: Ueber ein amidirtes Benzylamin.**

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium I No. DCXXVIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Wenn sich dem Toluol zwei Amidogruppen einfügen, so können, je nachdem dieselben ausschliesslich in den Benzolkern oder gleichzeitig in den Benzolkern und die Seitenkette eintreten, zwei Klassen von Diaminen entstehen. Ein der ersten Klasse angehöriges Toluylendiamin ist von dem Einen von uns<sup>1)</sup> bereits vor nahezu einem Vierteljahrhundert aufgefunden worden, und diesem hat sich später eine erhebliche Anzahl von Isomeren zugesellt; von den sechs Toluylendiaminen, welche die Theorie andeutet, sind heute schon nicht weniger als fünf dargestellt. Dagegen sind Glieder der zweiten Klasse bisher unbekannt geblieben, obwohl es an Anläufen, solche zu gewinnen, nicht gefehlt hat.

Schon vor Jahren hat Strakosch<sup>2)</sup> im hiesigen Universitäts-Laboratorium eine derartige Verbindung darzustellen gesucht, indem er Benzylamin in der Form der Acetverbindung nitrirte, um Nitrobenzylamin zu gewinnen, welches bei der Reduction ein amidirtes Benzylamin geliefert haben würde. Es stellten sich aber der Entfernung der Acetgruppe durch Behandlung der Nitroverbindung mit Alkali Schwierigkeiten in den Weg, welche nicht beseitigt werden konnten. Neuerdings hat O. Borgmann<sup>3)</sup> ebenfalls im hiesigen Laboratorium Versuche in derselben Richtung angestellt. Borgmann gedachte, durch Einwirkung von Ammoniak auf *m*-Nitrobenzylchlorid, erhalten durch Behandlung von *m*-Nitrobenzylalkohol mit Phosphor-pentachlorid, zu einem *m*-Nitrobenzylamin zu gelangen, welches durch Reduction in das gesuchte Amidobenzylamin übergegangen sein würde. Allein bei der Reaction bildeten sich jedesmal die Nitroderivate des Di- und Tribenzylamins gerade so, wie man ja auch bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Benzylchlorid jedesmal fast ausschliesslich Di- und Tribenzylamin erhält. Die sehr kleine Menge des auf diesem Wege gewonnenen Nitrobenzylamins war nicht hinreichend, um es auf Amidobenzylamin zu verarbeiten. Auch der Versuch, das Nitrobenzylamin nach dem Wurtz'schen Verfahren aus dem Nitrobenzylcyan-säureäther zu gewinnen, scheiterte an der Schwierigkeit, diesen Aether darzustellen<sup>4)</sup>.

1) Hofmann, R. S. Proc. XI, 518.

2) Strakosch, diese Berichte VI, 1056.

3) Borgmann, Inaugural-Dissertation. Berlin 1884.

4) Borgmann, a. a. O.

Die verhältnissmässig leichte Gewinnung des Benzylamins aus dem Amid der Phenylelessigsäure durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung<sup>1)</sup> schien einen einfachen Weg für die Darstellung der gesuchten Verbindung anzudeuten. Es war zu versuchen, ob sich bei analoger Behandlung des leicht zugänglichen Amids der Nitrophenylelessigsäure ein Nitrobenzylamin werde erhalten lassen. Dies ist aber nicht der Fall. Bei Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf die Nitroverbindung wird die Nitrogruppe in Mitleidenschaft gezogen, und die Reaction verläuft in anderem, bis jetzt nicht näher ermittelten Sinne. Nicht glücklicher waren wir, als das Amid der Nitrophenylelessigsäure weiter amidirt und das Amid der Amidophenylelessigsäure der Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung unterworfen wurde. Bei Berührung mit Alkali geht dieses Amid alsbald in die Säure über, wodurch die Aminbildung ausgeschlossen ist.

Noch haben wir unser Ziel auf dem eleganten, von Tiemann<sup>2)</sup> angegebenen Wege zu erreichen gesucht. Wie der Genannte gezeigt hat, verwandelt sich das Cyanhydrin des Bittermandelöls unter dem Einflusse des Ammoniaks in das Nitril der Phenylamidoessigsäure, welches mit Alkali behandelt unter Abscheidung von Ammoniak in Phenylamidoessigsäure übergeht; aus dieser entsteht alsdann mit Leichtigkeit durch Kohlensäureabspaltung Benzylamin. Unterwarf man statt Bittermandelöl die Nitroverbindung desselben der Einwirkung von Blausäure, so durfte man die Bildung eines nitrirten Cyanhydrins erwarten, welches mit Ammoniak behandelt eine nitrirte Phenylamidoessigsäure in Aussicht stellte. Bei der Einwirkung von Alkali auf diese durfte man schliesslich hoffen, ein nitrirtes Benzylamin zu erhalten, welches amidirt werden konnte. Als man *m*-Nitrobittermandelöl mit Blausäure behandelte, erfolgte auch die Cyanhydrinbildung in erwünschter Weise, allein der Versuch, durch Einwirkung von Ammoniak eine nitrirte Phenylamidoessigsäure aus dem Cyanhydrin zu gewinnen, schlug fehl, und es konnte daher auch auf diesem Wege weder ein Nitro- noch ein Amidobenzylamin gewonnen werden.

Nach so vielen Misserfolgen führte endlich die Rückkehr auf den von Strakosch zuerst betretenen Weg zum Ziele.

Wir stellten zunächst die von Strakosch bereits erwähnte Acetverbindung des Benzylamins dar, welche man leicht erhält, wenn Benzylamin mit einem Ueberschusse von Eisessig drei Stunden lang im Sieden erhalten wird. Die so gebildete Acetverbindung lässt sich ohne Schwierigkeit durch Destillation im Zustande der Reinheit erhalten. Der Siedepunkt liegt über 300°; von Rudolph<sup>3)</sup>, der diesen

<sup>1)</sup> Hofmann, diese Berichte XVIII, 2928.

<sup>2)</sup> Tiemann, diese Berichte XIV, 1957.

<sup>3)</sup> Rudolph, diese Berichte XII, 1297.

Körper ebenfalls, aber durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Acetamid, dargestellt hat, ist der Siedepunkt zu 300°, von Strakosch zu 275° angegeben worden. Auch im Uebrigen weichen die Eigenschaften der von uns in grösserem Maassstabe dargestellten Acetverbindung etwas von denen ab, welche die früheren Beobachter angegeben haben. Der Schmelzpunkt unserer Verbindung liegt bei 60—61°, Strakosch fand ihn bei 36°, Rudolph bei 59°. Nach Strakosch ist die Acetverbindung in Wasser unlöslich; wir fanden dieselbe in Wasser löslich und konnten sie aus dieser Flüssigkeit umkrystallisiren. Auch aus Ligroin lässt sie sich umkrystallisiren, weniger leicht aus Alkohol und Aether, obwohl sie von diesen Lösungsmitteln reichlich aufgenommen wird.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung; der Formel:

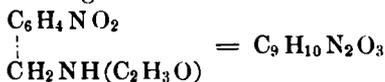


entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	72.48	72.22
Wasserstoff	7.38	7.60

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass auch Strakosch, obwohl die Eigenschaften seiner Verbindung grosse Abweichungen zeigen, durch die Analyse zu derselben Formel geführt worden ist.

*Nitrobenzylacetamid.* Die Nitrirung des Benzylacetamids erfolgt ohne Schwierigkeit, wenn man dasselbe nach und nach in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure einträgt. Wird die Lösung in kaltes Wasser gegossen und dann bis zur Neutralisation mit starkem Ammoniak versetzt, so scheiden sich aus der heiss gewordenen Flüssigkeit beim Erkalten schöne, fast weisse Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser schnell rein erhalten werden. Der Körper ist auch in Alkohol, weniger leicht in Aether oder Benzol löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 125°. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet. Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C <sub>9</sub>	108	55.67	55.86	—
H <sub>10</sub>	10	5.15	5.46	—
N <sub>2</sub>	28	14.44	—	14.56
O <sub>3</sub>	48	24.84	—	—
	194	100.00		

Eine Nitroverbindung des Benzylacetamids ist, wie bereits oben erwähnt, auch von Strakosch dargestellt, aber nicht analysirt worden; es ist dies die Verbindung, aus welcher er sich vergeblich bemühte,

die Acetgruppe zu entfernen, um das für die Darstellung des Amidobenzylamins erforderliche Nitrobenzylamin zu gewinnen.

Um die Frage zu beantworten, ob hier eine Ortho-, Meta- oder Paraverbindung vorliege, unterwarf man den Nitrokörper der Oxydation. Zu dem Ende wurde 1 g desselben allmählich in eine Lösung von 2.5 g Kaliumbichromat in 15 g Wasser eingetragen, dem man etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelsäure zugesetzt hatte. Nach gelindem Erwärmen färbte sich die Mischung bald grün, und beim Erkalten schied sich ein fester Körper aus, welchen man abfiltrirte und in Ammoniak löste. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung fiel eine krystallinische Säure aus, welche mehrfach aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt  $236^{\circ}$  zeigte und durch Beobachtung dieses Schmelzpunktes sowohl als ihrer übrigen Eigenschaften unzweifelhaft mit der Paranitrobenzoesäure identificirt wurde. Der Schmelzpunkt der Parasäure wird zu  $238^{\circ}$  angegeben, während die Orthosäure bei  $147^{\circ}$  und die Metasäure bei  $140\text{--}141^{\circ}$  schmilzt.

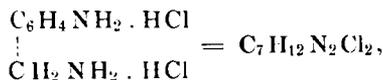
Aus dieser Umwandlung folgt, dass sich in dem Nitrobenzylacetamid die Nitrogruppe und die amidirte Methylgruppe in der Parastellung zu einander befinden.

*Amidobenzylamin.* Da Strakosch bei der Abscheidung der Acetgruppe aus dem Nitrobenzylacetamid auf Schwierigkeiten gestossen war<sup>1)</sup>, so lag der Gedanke nahe, die Amidirung der Nitroverbindung direct zu bewerkstelligen und erst nach Umwandlung der Nitrogruppe das Essigsäureradical zu entfernen.

Dieser Versuch hat schneller und leichter, als wir erwarten konnten, zu dem angestrebten Ziele geführt. Es ergab sich in der That, dass die Nitroverbindung bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure gleichzeitig amidirt und entacetylirt wird, so dass man nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff alsbald die salzsaure Verbindung des gesuchten Amidobenzylamins in Lösung hat. Beim Eindampfen der Lösung zunächst auf freiem Feuer, schliesslich auf dem Wasserbade, bleibt das Chlorhydrat krystallinisch zurück. Die Krystalle sind aber in Folge der Oxydirbarkeit desselben gewöhnlich ziemlich gefärbt; um es rein zu erhalten, versetzt man die concentrirte Lösung des entzinneten Reductionsproductes mit Alkali, treibt das in Freiheit gesetzte Diamin mit Wasserdampf über und neutralisirt die stark alkalische Flüssigkeit, welche das Diamin enthält, mit Salzsäure. Es bleibt nun beim Eindampfen ein nur wenig gefärbter, krystallinischer

<sup>1)</sup> Es soll indessen nicht unerwähnt bleiben, dass sich, wie wir uns durch spätere Versuche überzeugt haben, die Acetgruppe aus dem Nitrobenzylacetamid durch Salzsäure ohne grosse Schwierigkeit herausnehmen lässt. Man erhält auf diese Weise krystallisirtes, salzsaures Nitrobenzylamin, welches noch näher untersucht werden soll.

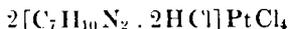
Rückstand, welcher in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol nahezu, in Aether völlig unlöslich ist. Zur Reinigung wurde er in wasserhaltigem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Auf diese Weise wurde er in schönen nadelförmigen Krystallen erhalten. Bei 100<sup>o</sup> getrocknet, zeigen diese Krystalle die Zusammensetzung:



wie sich aus folgender Vergleichung der Versuchszahlen mit den obiger Formel entsprechenden theoretischen Werthen ergibt:

	Theorie		Versuch	
C <sub>7</sub>	84	43.08	42.83	—
H <sub>12</sub>	12	6.15	6.21	—
N <sub>2</sub>	28	14.36	—	—
Cl <sub>2</sub>	71	36.41	—	36.14
	195	100.00		

Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid ein in schönen platten Nadeln krystallisirendes, ziemlich lösliches Platinsalz, welches nach der Formel



zusammengesetzt ist. Bei 100<sup>o</sup> getrocknet enthält es 26.81 pCt. Platin; obiger Formel entsprechen 26.78 pCt.

Das salzsaure Salz vereinigt sich auch mit Zinnchlorid. Das in Octaëdern krystallisirende Doppelsalz, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich derjenigen des Platinsalzes entspricht, erhält man leicht, wenn die Lösung des Reductionsproductes vor dem Entzinnen eingedampft wird.

Stellt man eine Stange Kalihydrat in die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes, so steigt das freie Amidobenzylamin als dunkel gefärbtes Oel auf die Oberfläche, welches bei der Destillation nahezu farblos wird. Der Siedepunkt liegt bei 268—270<sup>o</sup>. Das Vol.-Gew. der Base wurde bei 20<sup>o</sup> zu 1.08 gefunden.

Das Amidobenzylamin ist eine wohl ausgesprochene Base von stark alkalischer Reaction; es zieht, wie das Benzylamin selbst, mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft an; an dem Stöpsel der Flasche, in welcher es aufbewahrt wird, erscheinen bald Krystalle des Carbonats. Die Gegenwart einer kleinen Menge dieses Salzes ist wohl auch die Ursache gewesen, dass die Stickstoffbestimmung im Amidobenzylamin eine etwas niedrige Zahl geliefert hat. Gefunden wurden 22.53 pCt. Stickstoff, während die Formel



22.95 pCt. verlangt.

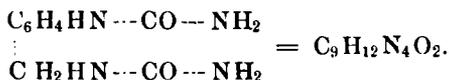
Das Amidobenzylamin ist ziemlich löslich in Wasser, noch löslicher in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Anwesenheit von Amidgruppen in demselben wird alsbald durch die Isonitrilreaction angezeigt.

Die Salze des Amidobenzylamins sind nicht weiter untersucht worden. Es sei nur bemerkt, dass das Sulfat äusserst löslich ist. Nitrat und Oxalat krystallisiren leicht in langen, weissen Nadeln. Mit Silbernitrat entsteht eine in grossen Blättern krystallisirende Verbindung, wahrscheinlich ein einfaches Additionsproduct von Salz und Base.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass über die Constitution des im Vorstehenden beschriebenen Amidobenzylamins kein Zweifel obwalten kann. Aus seiner Bildungsweise erhellt, dass von den drei theoretisch angezeigten Amidobenzylaminen diejenige Modification vorliegt, in welcher sich die Amidgruppe im Kern zu der amidirten Seitenkette in der Parastellung befindet.

Von den zahlreichen Abkömmlingen, welche das Amidobenzylamin in Aussicht stellt, sind bisher nur wenige gewonnen worden.

*Harnstoff des Amidobenzylamins.* Wird die wässrige Lösung von 1 Theil des salzsauren Salzes (1 Mol.) und 1 Theil Kaliumcyanat (2 Mol.) auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich bald ein fester Krystallkuchen ab, welcher, da er in kaltem Wasser ziemlich schwerlöslich ist, mit Leichtigkeit vom Kaliumchlorid getrennt werden kann. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden sternförmig gruppirte kleine Nadeln erhalten, welche bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist durch Vereinigung von 1 Mol. des Diamins mit 2 Mol. Cyansäure entstanden und hat die Formel:

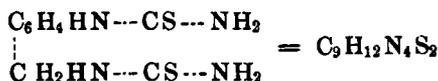


Da die entsprechende Schwefelverbindung genauer untersucht worden ist, so haben wir uns begnügt, obige Formel durch eine Stickstoffbestimmung zu verificiren.

	Theorie	Versuch
Stickstoff	26.92	26.79.

*Sulfoharnstoff des Amidobenzylamins.* Die Darstellung desselben ist derjenigen des eben beschriebenen Harnstoffs vollkommen analog. Man krystallisirt die durch Eindampfen einer Mischung von Sulfocyan- kalium mit dem Salze der Base erhaltene Krystallmasse zur Abscheidung des Kaliumchlorids aus absolutem Alkohol um und erhält auf diese Weise Nadeln, welche bei 176° schmelzen.

Der Formel



entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
C <sub>9</sub>	108	45.00	44.78	—	—
H <sub>12</sub>	12	5.00	5.16	—	—
N <sub>4</sub>	56	23.33	—	23.45	—
S <sub>2</sub>	64	26.67	—	—	26.83
	240	100.00			

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass sich das Amido-benzylamin, wie man erwarten konnte, auch mit Schwefelkohlenstoff umsetzt. Unter Schwefelwasserstoffentwicklung bildet sich eine feste Masse, welche von den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wird; auch in Anilin und Nitrobenzol erwies sie sich unlöslich. Der Schmelzpunkt der mit Alkohol ausgekochten Substanz liegt bei 139°. Diese Verbindung bedarf noch einer näheren Untersuchung.

### 273. A. Hantzsch: Synthese von Furfuranderivaten der Naphtalinreihe.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Sind mit zunehmender Wichtigkeit der Chemie der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate auch bereits eine Reihe Synthesen dieser drei einfachsten benzolähnlichen Stammkörper respective ihrer Abkömmlinge bekannt geworden, so gilt dies doch nicht in gleichem Maasse für die dem Naphtalin und complicirteren Kohlenwasserstoffen entsprechenden Körper dieser Gruppe. In hohem Grade allerdings noch für das Pyrrhol der Naphtalinreihe; es genügt hier, darauf hinzuweisen, dass schon bei der Untersuchung der Indolverbindungen durch v. Baeyer im Indol selbst das betreffende Pyrrhol erkannt worden ist, und dass auf diese erste Synthese von fundamentaler Bedeutung alsdann noch andere, besonders von E. Fischer, gefolgt sind, welche dieselbe Ansicht bestätigen. Wissen wir dagegen über das Thiophen der Naphtalinreihe zur Zeit noch nichts, so liegen die Verhältnisse bezüglich des entsprechenden Furfurans etwas anders. Bereits vor