

nothwendig ist, um zu einem Ammoniumhydroxyd zu gelangen, welches beim Erhitzen zerfällt, ein zweiwerthiges Radical an Stickstoff gebunden, einen Kohlenstoff-Stickstoffring, enthalten.

Da nun das Thebain sich schon nach Anlagerung eines Alkyljodids so leicht spaltet, kann man umgekehrt schliessen, dass in diesem der Stickstoff nicht in einem Ring gebunden ist, es wäre dann nicht als Pyridin-Derivat aufzufassen.

330. Eug. Lellmann und C. Stickel: Ueber Benzylenderivate.¹⁾

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an die Untersuchungen, die der Eine²⁾ von uns über aromatische und fette Diamine ausgeführt hatte, schien es wünschenswerth, auch solche Diamidobasen in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, welche eine Amidogruppe im Kern, die andere in der Seitenkette enthalten. Die einfachsten Verbindungen dieser Art würden die

drei isomeren Benzylendiamine³⁾ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$ sein, welche wahrschein-

lich am bequemsten aus den betreffenden Nitrobenzylaminen gewonnen werden konnten. Bis jetzt gelang es indessen nicht, dieser Substanzen habhaft zu werden, deren Darstellung wir auf zwei verschiedenen Wegen versucht haben.

Bei einer Wiederholung der Versuche von Strakosch⁴⁾, welcher Ammoniak auf Paranitrobenzylchlorid einwirken liess, erhielten wir ebenfalls nur die secundäre und tertiäre Base. Nicht glücklicher waren

¹⁾ Auszug aus der Inaug.-Diss. v. C. Stickel, Tübingen, 1886.

²⁾ Lellmann, Ann. Chem. Pharm. 221, 1; 228, 199, 244; Diese Berichte XIX, 808.

³⁾ Für den Atomcomplex $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---} \\ | \\ \text{CH}_2\text{---} \end{array}$ möchten wir den Namen Benzylenrest vorschlagen, um anzudeuten, dass sich derselbe zum Benzylidenrest so verhält wie der Aethylen- zum Aethylidenrest.

⁴⁾ Diese Berichte VI, 1056.

wir, als die Einwirkung von Ammoniak auf Orthonitrobenzylchlorid studirt wurde; erhitzt man dieses mit wässrigem Ammoniak im Rohr, so entsteht fast ausschliesslich:

o-Trinitrotribenzylamin, $(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_2)_3N$

vom Schmelzpunkte 157° , während in ganz geringer Menge daneben eine bei 112° schmelzende Substanz gebildet wird, die vermuthlich die secundäre Base darstellt; zur Analyse reichte die gewonnene Quantität nicht aus. Die tertiäre Verbindung ist in Alkohol sehr schwer löslich, leichter in Benzol, aus welchem sie in langen gelblichen Nadeln krystallisirt. Mit Säuren bildet sie durch Wasser leicht zersetzliche Salze.

	Berechnet	Gefunden
C	59.7	59.7 pCt.
H	4.3	4.6 »

Ferner versuchten wir durch Einwirkung des *p*-Nitrobenzylchlorids auf Acetamid nach dem Verfahren Rudolph's¹⁾ das Nitrobenzylacetamid zu erzeugen, aus dem wir durch Verseifung das Nitrobenzylamin zu gewinnen hofften. Beim Erhitzen der beiden Substanzen im Rohr erhielten wir eine in glänzenden Blättchen aus Alkohol krystallisirende, bei 78° schmelzende Verbindung, die sich durch eine Stickstoffbestimmung und ihre Eigenschaften als das schon bekannte Acetat des *p*-Nitrobenzylalkohols erwies.

Ber. für $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_2OCOCH_3$	Gefunden
N 7.2	7.2 pCt.

Auf den näheren Verlauf der Reaction, der auch bei Gegenwart von Chlorzink sich nicht änderte, sind wir vorläufig nicht näher eingegangen.

Da also die Darstellung der Benzylendiamine (Versuche, die übrigens noch fortgesetzt werden sollen) bisher nicht gelang, so haben wir vorläufig einige Derivate des Orthobenzylendiamins studirt und dabei gefunden, dass sich dasselbe in einem Falle wenigstens ganz wie ein nur im Kern substituirtes Orthodiamin verhält, dass es also mit anderen Worten gleichgültig ist, ob die eine Gruppe des Orthodiamins im Kern oder in der Seitenkette sich befindet. Dieses glauben wir durch folgende Versuche erwiesen zu haben.

Orthonitrobenzylanilin, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5$.

Diese Verbindung gewannen wir aus 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. Anilin; beide Substanzen wurden in Alkohol gelöst und die Mischung zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der Alko-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1297.

hol wurde dann abdestillirt und das ölige dunkelrothbraune Product in eine Schale gegossen; nach dem Erkalten zeigte sich am Boden derselben ein gelber pulverförmiger Körper, von welchem eine Probe durch Waschen mit Alkohol leicht gereinigt werden konnte und durch ihr Verhalten gegen Säuren sich als tertiäre Base charakterisirte. Nachdem man das Reactionsproduct behufs Entfernung des überschüssigen Anilins mit Essigsäure behandelt hatte, erstarrte dasselbe auf Zusatz von mässig concentrirter Salzsäure zu einem grauen Krystallbrei, dessen grösster Theil beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Lösung ging, ungelöst blieb nur das gelbe Pulver. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte ein weisses Salz in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Salzsäure analysenrein waren. Beim Trocknen der Verbindung fand ein Gewichtsverlust statt, der auf Krystallwasser schliessen liess.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl + 3H_2O$	Gefunden
H_2O 17.0	17.5 pCt.
Cl 11.1	10.8 »

Dieses Salz verliert bei 60° sein Krystallwasser, wird durch viel Wasser dissociirt und bildet mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz. Das Sulfat wird in zu Büscheln vereinigten glänzenden Nadeln gewonnen, die Krystallwasser binden und durch Wasser ebenfalls zerlegt werden.

Um die Basis darzustellen, wurde die Lösung des Chlorhydrates mit Alkali versetzt; hierbei schieden sich gelbe Flocken ab, welche durch die Reactionswärme zu einem braunen Oele zusammenschmolzen. In der Kälte konnte man dasselbe nur schwer zum Erstarren bringen, es wurde daher in Alkohol aufgenommen, aus dem nach längerer Zeit neben öligter Masse schöne rothgelbe Nadeln von starkem Glanz sich abschieden. Die reine Base zeigte den Schmelzpunkt 44°.

	Berechnet	Gefunden
C	68.4	68.9 pCt.
H	5.3	5.5 »

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Petroleumäther.

Sie zeigt die eigenthümliche Eigenschaft, dass ihre Krystalle, nachdem sie längere Zeit in einem verschlossenen Röhrchen aufbewahrt sind, beim Berühren allmählich ihren Glanz verlieren und trüb werden. Der Schmelzpunkt dieser unsichtig gewordenen Krystalle liegt bei 57°. Schmilzt man das bei 44° schmelzende Product und lässt es in der Kälte wieder fest werden, so zeigt dasselbe ebenfalls den veränderten Schmelzpunkt 57°; die Basis kommt also in zwei allotropen Modificationen vor. Es gelang übrigens bei mehrfach unter verschiedenen Bedingungen wiederholter Darstellung dieses Körpers nicht wieder die

bei 44° schmelzende Gleichgewichtslage zu erhalten, es resultirte vielmehr stets die stabile bei 57° schmelzende, in braunen, stark glänzenden Prismen krystallisirende Modification. Die Verbrennung dieses Körpers führte zu Zahlen, die für ein Nitrobenzylanilin stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	68.4	68.6 pCt.
H	5.3	5.7 „

Ein Unterschied in den chemischen Eigenschaften bei der Modificationen konnte nicht nachgewiesen werden. Hr. Prof. C. Klein in Göttingen, dem wir eine Probe der schon getrühten (also den Schmelzpunkt der stabilen, aber die Formen der labilen Gleichgewichtslage besitzenden), sowie der durchsichtigen, braunrothen Individuen vom Schmelzpunkt 57° zukommen liessen, hatte die Güte, uns über deren krystallographischen Eigenschaften folgende Mittheilungen zu machen:

1. Form der labilen Gleichgewichtslage (trübe Krystalle).

Krystallsystem: Monoklin.

$$\text{Axenverhältniss: } a : b : c = 0.8585 : 1 : 1.1587.$$

$$\beta = 87^\circ 42' 52''.$$

Beobachtete Formen: $\infty P (110)$; $P_{\infty} (011)$. Die Krystalle sind zum Theil säulenförmig nach $\infty P (110)$ entwickelt, zum Theil nach $P_{\infty} (011)$ gestreckt, zum Theil bieten sie beide Formen im Gleichgewicht dar. Keine deutliche Spaltbarkeit.

Optische Untersuchung wegen der trüben Beschaffenheit der Krystalle nicht ausführbar.

2. Form der stabilen Gleichgewichtslage (durchsichtige, braunrothe Krystalle).

Krystallsystem: Triklin.

$$a : b : c = 1.6764 : 1 : ?$$

$$A = 108^\circ 10'$$

$$\alpha = 117^\circ 0'$$

$$B = 134^\circ 6'$$

$$\beta = 137^\circ 40' 6''$$

$$C = 88^\circ 50'$$

$$\gamma = 69^\circ 33' 44''$$

Beobachtete Formen: $\infty P_{\infty} (100)$; $oP (001)$; $\infty P_{\infty}^{\infty} (010)$; $\infty P (1\bar{1}0)$.

Tafelförmig nach $\infty P_{\infty} (100)$. Häufig fehlen zu einzelnen Flächen die parallelen Gegenflächen.

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Auf ∞P_{∞} im convergenten, polarisirten Lichte ein schief gelegenes Kurvensystem. ◀

o-Dinitrodibenzylanilin, $(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_2)_2NC_6H_5$.

Das oben erwähnte gelbe Product wurde aus Eisessig in grünlich gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 206° gewonnen, die nur in diesem Lösungsmittel in merklichen Quantitäten löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
N	11.6	11.9 pCt.

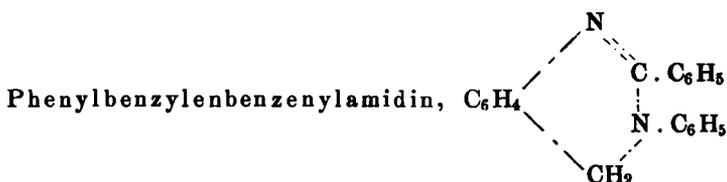
Benzoyl-*o*-nitrobenzylanilin, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CH_2N \begin{matrix} \swarrow CO \cdot C_6H_5 \\ \searrow C_6H_5 \end{matrix}$

Die Benzoylirung des Orthonitrobenzylanilins haben wir mit Benzoësäureanhydrid durch zweistündiges Erhitzen auf 120° im Rohre ausgeführt.

Das in der Wärme noch flüssige Product wurde in Chloroform gelöst und diese Lösung mit Soda und Natronlauge so lange geschüttelt, als noch freie Benzoësäure zugegen war. Nachdem mit Salzsäure und Wasser gut nachgewaschen war, liess man das Chloroform abdunsten und erhielt neben einer ganz geringen Menge eines zähen Oeles wohlausgebildete Krystalle. Die zähe Masse kann durch Alkohol, in dem sie viel leichter löslich ist als die Krystalle, von diesen getrennt werden.

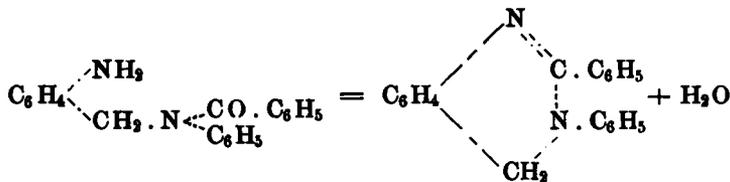
	Berechnet	Gefunden
C	72.3	72.3 pCt.
H	4.8	5.2 »

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer löslich in Petroleumäther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 101° .



Behufs Reduction des eben beschriebenen Benzoylderivates löste man dasselbe in Eisessig, gab concentrirte Salzsäure und Zinn hinzu und erwärmte das Gemisch drei Stunden lang; das nach dem Erkalten in feinen, seideglänzenden Nadeln anschliessende Zinndoppelsalz haben wir mit gelbem Schwefelammonium behandelt und so die freie Basis abgeschieden, die nach zweimaliger Krystallisation aus Aether in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 114.5° gewonnen wurde. Die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroïn. Wie die nachstehenden Analysen

ergeben, war durch Reduction des Nitrokörpers ein Benzoylamido-benzylanilin entstanden und durch Wasseraustritt sogleich in Phenylbenzylbenzenylamidin übergegangen:



	Berechnet	Gefunden
C	84.5	84.2 pCt.
H	5.6	5.9 »

Das Chlorhydrat der Base wird durch Kochen derselben mit mässig starker Salzsäure gewonnen und krystallisirt in feinen, seidenglänzenden Nadeln.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$	Gefunden
Cl	11.0	10.5 pCt.

Um die allgemeine Gültigkeit der angegebenen Reactionen zu prüfen, haben wir noch einen zweiten Repräsentanten der Gruppe der Benzylamidine dargestellt.

Orthonitrobenzylparatoluidin,
 $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$.

Zur Erzeugung dieses Körpers haben wir 1 Theil Nitrobenzylchlorid mit 4 Theilen Paratoluidin eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, das nach dem Erhalten erstarrte Product durch Essigsäure vom überschüssigen Toluidin befreit und aus Alkohol umkrystallisirt; der Schmelzpunkt der in fast quantitativer Ausbeute gewonnenen Base lag bei 72°.

	Berechnet	Gefunden
C	69.4	69.2 pCt.
H	5.8	5.9 »

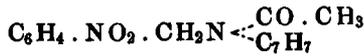
Die Verbindung bildet derbe Krystalle von gelber Farbe, ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, weniger leicht in Ligroin; mit Säuren addirt sie sich zu farblosen Salzen, die durch viel Wasser zerlegt werden. Das in Nadeln krystallisirende Chlorhydrat hat die Zusammensetzung: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$:

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.7	12.5 pCt.

Mit Platinchlorid entsteht ein schwerlösliches Doppelsalz; das Sulfat krystallisirt in dünnen, glänzenden Blättchen. Neben dieser

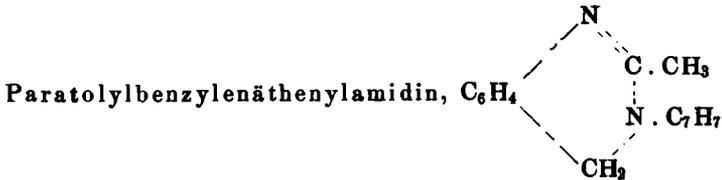
secundären Base erhielten wir eine sehr geringe Menge einer höher schmelzenden Substanz, die vermuthlich das Dinitrobenzyltoluidin darstellt, aber nicht näher untersucht wurde.

Acetylorthonitrobenzylparatoluidin,



Die eben beschriebene Base wurde zum Zwecke der Acetylierung mit Acetanhydrid im molecularen Verhältnisse drei Stunden auf 130° im Rohr erhitzt, der Röhreninhalt in Chloroform gelöst und die Lösung zur Entfernung von Essigsäure mit Sodalösung geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine zähe, gelbliche Masse zurück, die in der Kälte beim Umrühren erstarrte und durch wiederholte Krystallisation aus Chloroform und Aether in derbe, bei 65° schmelzende Krystalle übergeführt wurde.

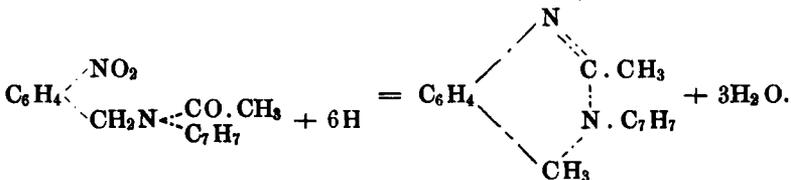
	Berechnet	Gefunden
C	67.7	67.4 pCt.
H	5.6	5.7 »



Die Amidirung der Acetverbindung nahm man in der oben beschriebenen Weise mit Eisessig, Salzsäure und Zinn vor, nur wurde, da keine Krystallisation des Reductionsproductes erfolgte, durch Wasserzusatz dasselbe abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Aether erhält man das Amidin in feinen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 79°.

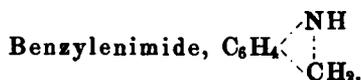
	Berechnet	Gefunden
C	81.4	81.2 pCt.
H	6.8	7.4 »

Die Reaction ist also nach folgender Gleichung verlaufen:

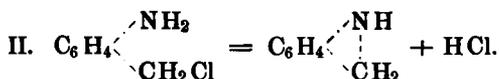
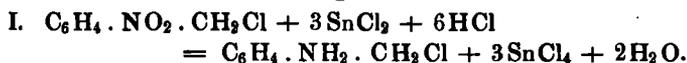


Die Base ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich.

Aus der Bildung der beiden beschriebenen Amidinbasen ergibt sich, dass aromatische Diamine, welche die eine Amidogruppe im Kern, die andere in einer zu dieser in der Orthostellung befindlichen Methylgruppe enthalten, ebenso befähigt sind Anhydrobasen zu bilden wie die nur im Kern substituirten Orthodiamine. Ob auch die übrigen für Orthodiamine charakteristischen Reactionen eintreten, kann erst nach Gewinnung der Benzylendiamine selbst ermittelt werden.



Im Anschluss an das Gesagte sollen noch kurz einige Beobachtungen, die wir bei der Reduction der Nitrobenzylchloride machten, angeführt werden. Paranitrobenzylchlorid geht nach Rudolph¹⁾ mit Salzsäure und Zink, Zinn oder Eisen in Paratoluidin über. Es erschien nun nicht uninteressant, die Einwirkung eines Reduktionsgemisches, welches keinen Wasserstoff entwickelt, wie Zinnchlorür und Salzsäure, auf die Nitrobenzylchloride kennen zu lernen. Beim Orthoderivat konnte man vermuthen, dass die folgenden Prozesse eintreten würden:

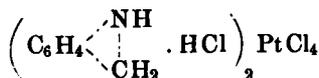


Soweit die noch nicht ganz beendigten Versuche schon einen Schluss gestatten, spielt sich der angegebene Vorgang in der That so ab.

Trägt man in eine auf 100° erwärmte Lösung des Vierfachen der berechneten Menge Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure Ortho-nitrobenzylchlorid ein, so beginnt, nachdem das Chlorid geschmolzen ist, nach wenigen Minuten eine von stürmischem Aufkochen begleitete Reaction, die man durch Kühlung so weit als möglich mässigt. Nach dem Erkalten der rothbraunen Lösung konnte durch vorsichtigen Wasserzusatz ein orangegelbes, amorphes Zinndoppelsalz ausgefällt werden, welches man absaugte und mit etwas starker Salzsäure nachwusch. Aus dieser Doppelverbindung haben wir die Base nach der bei den Anhydrobasen beschriebenen Methode als ein graugelbes, in Chloroform und Eisessig lösliches Pulver gewonnen, allein bis jetzt ebenso wie ihre Salze nicht im krystallisirten Zustande darstellen können. Die Lösung der Base in Salzsäure ist dunkelweinroth und fluorescirt; das Chlorhydrat löst sich in kalter Salzsäure leichter als

¹⁾ Diese Berichte XIX, Pat. 73.

in heisser und wird daher beim Kochen theilweise gefällt. Die Base lässt sich durch Alkali, von dem der erste Tropfen im Ueberschuss Entfärbung hervorruft, vollständig ausfällen. Lässt man eine salzsaure Lösung über Schwefelsäure stehen, so trocknet sie, ohne zu krystallisiren, zu einer rothgelben, durchsichtigen, homogenen Masse ein; aus der Lösung des Chlorhydrates fällt mit Platinchlorid ein amorphes, rothbraunes Pulver aus, dessen Zusammensetzung



sich aus folgender Analyse ergibt:

	Berechnet	Gefunden
Pt	31.4	31.2 pCt.

Wider Erwarten wurde aus dem Paranitrobenzylchlorid in derselben Weise eine ganz ähnliche Substanz gewonnen.

Eine Chlorbestimmung des durch Eintrocknen erhaltenen Chlorhydrates gab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \cdot \text{HCl}$		
Cl	25.0	24.9 pCt.

Das Platindoppelsalz bildet ein unlösliches, amorphes, rothbraunes Pulver:

	Berechnet	Gefunden
für $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{NH} \\ \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \cdot \text{HCl} \right)_2$		
Pt	31.4	31.2 pCt.

Auch hier gelang es bisher nicht, die Base im krystallisirten Zustande zu gewinnen.

Diese Untersuchungen sind noch zu vervollständigen, und namentlich wird festzustellen sein, ob den als Benzylidenimiden beschriebenen Verbindungen nur die einfache Formel oder ein Vielfaches derselben zukommt, oder ob die geschilderten Substanzen vielleicht als Gemische polymerer Körper zu betrachten sind.

Diese Abhandlung war bereits niedergeschrieben, als im letzten Hefte dieser Berichte eine Arbeit der HHrn. Amsel und Hofmann über die Darstellung eines Benzylendiamines (vermuthlich des Paraderivates) erschien; sollte es gelingen, auch die beiden Isomeren derselben zu erzeugen, so wäre die Möglichkeit gegeben, das Verhalten dieser Verbindungen mit dem der drei Phenylendiamine zu vergleichen.