

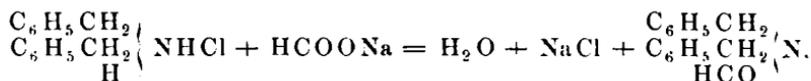
439. R. Leuckart und E. Bach: Ueber die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Benzaldehyd und Benzophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ theilte der Eine von uns mit, dass es ihm gelungen sei, durch Kochen von Benzaldehyd mit Formamid resp. Ammoniumformiat in ziemlich erheblicher Menge Tribenzylamin darzustellen. Dasselbe bildet sich neben anderen Reactionsproducten durch eine Reduction des Aldehydes, welche auf die Wirkung von nascirendem Kohlenoxyd zurückzuführen ist. Wir haben gemeinschaftlich diese Reaction wieder aufgenommen, dieselbe in ihrem Verlaufe festzustellen und auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen.

Zunächst wurde Benzaldehyd in der früher bereits mitgetheilten Weise mit Ammoniumformiat gekocht, das Reactionsproduct durch seine Löslichkeit in Alkohol in zwei Fractionen getheilt und zunächst der lösliche Theil auf seine Bestandtheile geprüft. Ausser Tribenzylamin gelang es uns in demselben nachzuweisen bezw. zu isoliren: Formyldibenzylamin, Dibenzylamin, Formylmonobenzylamin und Monobenzylamin; die in Alkohol fast unlöslichen hoch schmelzenden Producte haben wir indess noch nicht näher untersucht.

Als Formyldibenzylamin haben wir die bereits früher erwähnte bei 52° schmelzende Verbindung erkannt. Sie siedet oberhalb 360° unter theilweiser Zersetzung, giebt beim Verseifen mit Salzsäure Dibenzylaminchlorhydrat, und lässt sich aus diesem beim Erhitzen mit Natriumformiat mit allen charakteristischen Eigenschaften zurück-erhalten:



Auch die Analyse ergab Zahlen für die Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C_{15}	80.00	80.07	— pCt.
H_{15}	6.69	6.70	— »
N	6.22	6.24	6.45 »
O	7.09	—	— »

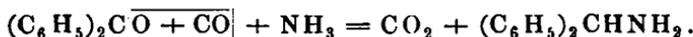
Substanz I war bei der Reaction aus Benzaldehyd, die für Analyse II synthetisch aus Dibenzylaminchlorhydrat erhalten. Freies Dibenzylamin konnten wir ebenso wie das charakteristische Monobenzylamin,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2341.

welches letztere als Formylverbindung enthalten war, aus dem Rückstande nach der Isolirung von Formyldibenzylamin gewinnen, bei einem anderen Versuche liess sich auch freies Monobenzylamin dem Rohproducte durch Ausschütteln mit Wasser entziehen.

Allerdings entsteht es ebenso wie seine Formylverbindung in nur untergeordneter Menge, während 35—40 pCt. vom angewandten Aldehyd an tertiärer, 10—15 pCt. an secundärer Benzylaminbase gewonnen werden; ein Theil des Benzaldehydes bleibt unverändert, während bis zu 20 pCt. an den in Alkohol schwer löslichen, hoch schmelzenden Nebenproducten gebildet werden.

Gelang es so, durch Kochen mit Ammoniumformiat in ziemlich erheblicher Weise den Aldehyd durch Sauerstoffentziehung und Ammoniakzufuhr in das zugehörige Amin überzuführen, so lag der Versuch nahe, dieselbe Reaction auf andere Aldehyd- bzw. Keton-artige Substanzen auszudehnen. Wir versuchten in erster Linie das Benzophenon dementsprechend in Benzhydrylamin überzuführen:



Benzophenon wurde mit $\frac{1}{2}$ Theilen festem Ammoniumformiat 4—5 Stunden im geschlossenen Rohre auf 200—220° erwärmt. Beim Erkalten öffneten sich die Röhren unter Druck, wobei Kohlensäure und Kohlenoxyd, ebenso $\text{CO}(\text{ONH}_4)_2$ nachzuweisen waren. Die Masse war fest, wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie ist völlig einheitlich, krystallisirt in dicken Prismen, zeigt den constanten Schmelzpunkt 132° und siedet oberhalb 360° unzersetzt. Die Analyse wies auf eine Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ hin:

I. 0.319 g Substanz ergaben 0.9325 Kohlensäure entsprechend 79.7 pCt. Kohlenstoff und 0.1788 g Wasser = 6.22 pCt. Wasserstoff.

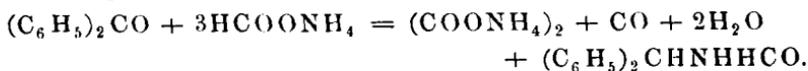
II. 0.400 g ergaben 23.4 ccm Stickstoff, gemessen bei 18° und 748 mm, entsprechend 0.0266 g Stickstoff = 6.64 pCt. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C_{14}	80.0	79.7	—	
H_{13}	5.7	6.2	—	»
N	6.66	—	6.64	»
O	7.61	—	—	»

Zur weiteren Identificirung wurde die Substanz mit alkoholischer Salzsäure verseift; es resultirte ein Chlorhydrat, welches mit Natriumformiat trocken erhitzt, den ursprünglichen Körper regenerirt. Derselbe stellt demnach die Formylverbindung einer Base dar: Formylbenzhydrylamin:



Die Verbindung entsteht fast quantitativ bei der Reaction zwischen Benzophenon und Ammoniumformiat, welche demnach gemäss der Gleichung verläuft:



Die Zusammensetzung der Base wurde ferner durch ihr Chlorhydrat und Platindoppelsalz controlirt. Ersteres krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 270°. 0.3820 g lieferten 21.8 ccm Stickstoff, gemessen bei 23° und 749 mm Bar., entsprechend 0.0242 g Stickstoff = 6.34 pCt.

Das Chlorhydrat $(C_6H_5)_2CHNH_2HCl$ enthält 6.38 pCt. Stickstoff.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat: 0.2549 g des Chlorhydrats lieferten 0.1656 Chlorsilber, entsprechend 0.04097 g Chlor = 16.07 pCt.; für die Formel berechnet = 16.17 pCt.

Das Platindoppelsalz wird aus wässriger Lösung in lanzettförmigen Nadeln erhalten und zeigt über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung:



Das Chlorhydrat mit Natronlauge zersetzt, liefert die freie Base, welche von stark alkalischer Reaction, begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht und ein festes bei 91° schmelzendes Carbonat bildet. In reinem Zustande bildet sie ein farbloses Oel, welches bei 288—289° unzersetzt siedet; die Analyse bestätigte die Zusammensetzung für:



	Berechnet	Gefunden
N	7.64	7.17 pCt.

Ihr Charakter als primäre Basis zeigt sich ferner durch die charakteristische Carbylamin-Reaction, sowie das Verhalten gegen Kaliumisocyanat. Das Chlorhydrat lieferte uns hierbei den Benzhydrylharnstoff:



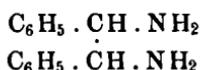
welcher aus heissem Wasser Alkohol oder Aether vom Schmelzpunkt 143° erhalten wurde.

0.2797 g desselben ergaben 30.3 ccm Stickstoff, gemessen bei 23° und 752 mm Druck, entsprechend 0.0339 g Stickstoff = 12.08. Der Körper $C_{14}H_{14}N_2O$ enthält 12.38 pCt. Stickstoff.

Wir glauben demnach die Base als primäre hinreichend charakterisirt zu haben und dieselbe gemäss ihrer Bildungsweise aus Benzophenon, in Analogie mit der Benzylaminbildung aus Benzaldehyd als Benzhydrylamin auffassen zu sollen. Dasselbe ist bereits früher von

Balsohn und Friedel ¹⁾ beim Behandeln von Diphenylbrommethan mit Ammoniak erhalten worden. Dasselbe entsteht so neben anderen Producten, von welchen es durch Ueberführung in das Chlorhydrat getrennt wurde. Auf eine Verunreinigung mit der hauptsächlich entstehenden secundären Verbindung führen wir einige abweichende Beobachtungen mit den Angaben von Friedel und Balsohn zurück.

Die Reaction zwischen Ammoniumformiat scheint nicht auf diese beiden, die Carboxylgruppe enthaltenden Substanzen, beschränkt zu sein; beim Behandeln von Benzoin, Benzil u. s. w. erhielten wir z. B. ebenfalls schön krystallisirte Producte, welche wir ausführlich untersuchen werden; namentlich werden wir das dem Aethylendiamin entsprechende Diphenyläthylendiamin



darzustellen versuchen.

Von allgemeinerer Bedeutung schien uns ferner der Versuch zu sein, Campher, dessen Carbonylgruppe durch die verschiedensten Reactionen festgestellt ist, in Bezug auf sein Verhalten gegen Ammoniumformiat zu prüfen. Wenn auch diese Versuche noch nicht zum Abschluss gebracht sind, bemerken wir schon jetzt, dass wir beim Behandeln von Campher mit Ammoniumformiat bei 230—240° eine feste Masse erhielten, aus welcher wir einen schön krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkte 60° isoliren konnten. Dasselbe hat den Charakter einer Formylverbindung, giebt beim Verseifen mit Salzsäure ein Chlorhydrat, aus welchem sich eine eigenthümlich piperidinartig, dabei auch an Campher erinnernd riechende Basis ausscheiden lässt. Dieselbe destillirt unzersetzt bei 199—200°, schmilzt gegen 158° und hat nichts gemein mit dem Camphylamin Goldschmidt's ²⁾. Wir sind mit der Untersuchung derselben beschäftigt und werden auch das Verhalten des Menthols bezw. Carvols, welche ebenfalls durch die Ketongruppe charakterisirt sind, in der angedeuteten Richtung prüfen.

¹⁾ Bulletin de la société chim. de Paris 33, 587.

²⁾ Diese Berichte XIX, 708.