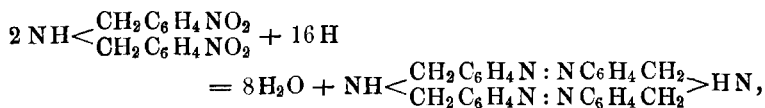


**493. Eug. Lellmann und Joh. Haas: Ueber die Reduction von Dinitrokörpern in alkalischer Lösung.**

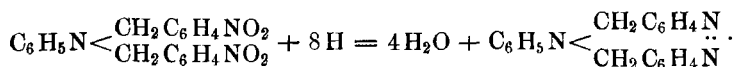
[Mittheilung aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Giessen.]

(Eingegangen am 26. October.)

Wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Arnold<sup>1)</sup> und Nelson Mayer<sup>2)</sup> gezeigt hat, verhält sich das *o*-Dinitrodibenzylamin bei der Reduction mit alkalischen Reagentien ganz anders als sein Phenyl-derivat, das *o*-Dinitrodibenzylanilin. Ersteres liefert unter Mitwirkung von zwei Molekülen eine Substanz, die einen 18gliederigen Ring enthält:



während beim Dinitrodibenzylanilin die Reduction intramolecular zum Azokörper führt:



Die Beobachtung dieses interessanten Unterschiedes musste die Frage nahelegen: wie wird sich die Reduction in alkalischer Lösung gestalten, wenn im *o*-Dinitrodibenzylamin der Imidwasserstoff durch einen fetten Alkylrest ersetzt ist?

Zur Beantwortung dieser Frage haben wir einige dieser Basen hergestellt und ihr Verhalten gegen alkalische Reductionsmittel studirt.

*o*-Dinitrodibenzyläthylamin,  $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{N}(\text{CH}_2 \text{C}_6 \text{H}_4 \text{NO}_2)_2$ .

Die Darstellung dieser Base und ihrer Homologen geschah nach dem analogen Verfahren, sodass wir es im Allgemeinen beschreiben wollen.

Man vereinigte die concentrirten alkoholischen Lösungen von 2 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid mit einer wässerigen von 1 Mol. des Amins (vermehrt um 5 pCt. Ueberschuss wegen der Flüchtigkeit dieser Basen), gab sodann eine warme concentrirte Lösung von 3 Mol. Soda in Wasser hinzu und erwärmte, ohne Rücksicht auf etwaige Ausscheidungen zu nehmen, mehrere Stunden im Wasserbade unter Rückflusskühlung. Sodann dampfte man das Product zur Trockne, versetzte den Rückstand mit Salzsäure und Wasser und schüttelte die gewonnene Lösung behufs Entfernung von nichtbasischen Beimengungen einige Male mit Aether aus. Durch Zusatz von Natriumnitrit zu der salzsauren Flüssigkeit führte man nun die stets vorhandene secundäre

<sup>1)</sup> Lellmann und Arnold, diese Berichte 24, 3557; 25, 662.

<sup>2)</sup> Lellmann und Mayer, diese Berichte 24, 3570.

Base in das Nitrosamin über und nahm auch dieses mit Aether fort. Die wässrige Lösung enthielt nun die gewünschte tertiäre Base, die durch Natronlauge gefällt und nach ihrer Beschaffenheit entweder abfiltrirt oder mit Aether aufgenommen wurde.

Die Aethylbase haben wir zur Reinigung aus heissem Alkohol umkrystallisirt und so in grossen, durchscheinenden, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt  $56^{\circ}$  gewonnen; dieselben lösen sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol, Aether, Eisessig, fast gar nicht in Petroläther.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{17}N_3O_4$ .

Procente: C 60.95, H 5.39,  
Gef. » » 60.60, » 5.69.

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure giebt mit Gold- und Platinchlorid schwer lösliche Doppelsalze; wir gewannen die Platinverbindung in Form von orangefelben Krystallen, als wir der salzsauren Lösung vor der Fällung ein gleiches Volumen Alkohol zugeben hatten. Die Zusammensetzung des Platinats ist die normale.

Analyse: Ber. für  $[C_2H_5N(CH_2C_6H_4NO_2)_2HCl]_2PtCl_4$ .

Procente: Pt 18.68,  
Gef. » » 18.44.

*o*-Diamidodibenzyläthylamin,  $C_2H_5N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$ .

Die Reduction der eben beschriebenen Dinitrobase haben wir mit Natronlauge und Zinkstaub unter Zusatz von Alkohol ausgeführt. Beim Erwärmen im Wasserbade wurde die ursprünglich schwach gelbe Lösung ein wenig intensiver, doch nur vorübergehend; gleich darauf erfolgte wieder Entfärbung. Wir haben nun den Prozess vor der wieder eintretenden Entfärbung unterbrochen und das Reactionsgemisch untersucht, vermochten indessen nur unveränderte Dinitrobase aufzufinden; hiernach ist anzunehmen, dass die auftretende intensivere Färbung auf der Anwesenheit von Nitrogruppen und Alkali beruhte, wie das ja öfters beobachtet wird, ohne dass ein merklicher Theil der Substanzen eine Veränderung erfährt. Als wir dann die Reduction länger fortsetzten, fand sich eine neue Base, das *o*-Diamidodibenzyläthylamin vor.

Ganz anders verhielt sich bei den Versuchen von Lellmann und Arnold das *o*-Dinitrodibenzylamin gegen Natronlauge und Zinkstaub: hier fand sehr leicht die Reduction zu dem Azokörper statt, ohne über das Ziel hinauszuschliessen, und ebenso leicht lässt sich die Reduction des *o*-Dinitrodibenzylanilins resp. *p*-toluidins zur Azoverbindung mit diesen Reagentien ausführen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diesen Versuch haben wir so angestellt, dass wir auf ein Gemisch von Natronlauge und Zinkstaub eine Lösung von *o*-Dinitrodibenzyl-*p*-toluidin in Toluol schichteten und nun nach Zugabe von Alkohol unter fleissigem

Wir haben dann in derselben Weise wie Lellmann und Arnold eine alkalische Lösung von Zinnoxidul in berechneter Menge auf den Dinitrokörper einwirken lassen. Hier wurde die Farbe der Lösung rothbraun; das einzige reine Product, welches wir aufzufinden vermochten, war aber auch in diesem Falle unveränderte Dinitrobase; im Uebrigen hatten sich geringe Mengen undefinirbarer, zum Theil schmieriger Substanzen gebildet.

Im Gegensatz hierzu wird das *o*-Dinitrodibenzylamin durch alkalische Zinnoxidullösung sehr glatt zum Azokörper reducirt, und ebenso kann man, wie Lellmann und Mayer zeigten, die Reduction des *o*-Dinitrodibenzylanilins und *p*-toluidins zu den Azokörpern bei der Einwirkung von alkalischem Zinnoxidul leicht beobachten.

Das *o*-Dinitrodibenzyläthylamin unterscheidet sich also vom *o*-Dinitrodibenzylamin und dem *o*-Dinitrodibenzylanilin dadurch, dass es keine Neigung zur Bildung von Azokörpern zeigt, sich aber trotz der alkalischen Flüssigkeit überraschend leicht zu einem Diamin reduciren lässt.

Behufs Isolirung der Diamidobase hatte man nur die noch warme Flüssigkeit vom Zinkstaub abzufiltriren und vorsichtig mit Wasser zu versetzen, nach dem Erkalten erhielt man eine reichliche Abscheidung von fast farblosen Nadeln. Aus dem getrockneten Zinkstaub lässt sich durch Extrahiren mit Petroläther noch mehr der Base gewinnen. Als wir eine Quantität von 0.5 g der Dinitrobase reducirt, um die Ausbeute festzustellen, erhielten wir 95 pCt. der theoretisch möglichen Menge an Diamidodibenzyläthylamin. Nebenproducte scheinen bei der Reduction kaum gebildet zu werden, und so genügt einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin, um die Base in rein weissen, zarten Nadeln zu erhalten; dieselben schmelzen bei 94°, lösen sich leicht in Chloroform, Aether, Benzol, Alkohol, Eisessig, schwer in Ligroin.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{21}N_3$ .

Procente: C 75.88, H 8.23.

Gef. » » 76.00, » 8.74.

*o*-Diamidodibenzylmethylamin,  $CH_3N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$ .

Das von Gabriel und Janse n<sup>1)</sup> beschriebene *o*-Dinitrodibenzylmethylamin verhält sich bei der Reduction mit Natronlauge und Zinkstaub ganz wie die homologe Aethylbase; man gewinnt auch hier das Diamin leicht in guter Ausbeute. Die neue Verbindung

---

Schütteln im Wasserbade erwärmt. Die Toluollösung nahm nach einiger Zeit die charakteristische rothe Farbe des *p*-Toluidindibenzylazons an, welches sich leicht isoliren liess und die von Lellmann und Mayer angegebenen Eigenschaften zeigte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3095.

schmilzt bei  $96^{\circ}$  und besitzt im Uebrigen fast dasselbe Aussehen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die vorige.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{19}N_3$ .

Procente: C 74.70, H 7.88.

Gef. » » 75.00, » 7.55.

*o*-Dinitrodibenzylpropylamin,  $C_3H_7N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$ .

Diese aus normalem Propylamin bereitete Base besass als Rohproduct eine klebrig zähe Beschaffenheit ohne Neigung zum Erstarren, durch einmaliges Krystallisiren aus Alkohol erhielt man sie aber leicht in schönen, grossen, bräunlich gelben Krystallen vom Schmelzpunkt  $31^{\circ}$ . Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich denen der Aethylbase.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{19}N_3O_4$ .

Procente: C 62.00, H 5.80.

Gef. » » 62.28, » 6.00.

*o*-Diamidodibenzylpropylamin,  $C_3H_7N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$ .

Diese Base schmilzt bei  $112^{\circ}$  und ist ihren oben beschriebenen Homologen sehr ähnlich.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{23}N_3$ .

Procente: C 75.83, H 8.55.

Gef. » » 75.92, » 8.72.

*o*-Dinitrodibenzylisobutylamin,  $C_4H_9N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$ .

Zur Reinigung wurde diese Verbindung aus heissem Ligroin umkrystallisirt, aus welchem sie in schönen, stark lichtbrechenden, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt  $62^{\circ}$  sich abschied.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{21}N_3O_4$ .

Procente: C 62.97, H 6.13.

Gef. » » 62.25, » 6.53.

Wenn man die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure erst mit Alkohol und dann mit Goldnatriumchloridlösung versetzt, so fällt ein klein-krystallinisches Golddoppelsalz aus von der Formel:  $C_{18}H_{21}N_3O_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{21}N_3O_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ .

Procente: Au 28.73.

Gef. » » 28.79.

*o*-Diamidodibenzylisobutylamin,  $C_4H_9N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$ .

Auch diese Base ist den oben beschriebenen sehr ähnlich und schmilzt bei  $132^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{25}N_3$ .

Procente: C 76.32, H 8.83.

Gef. » » 76.34, » 9.13.

*o*-Dinitrodibenzylallylamin,  $C_3H_5N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$ .

Bei der Darstellung dieser Base erwies es sich vortheilhaft, das Reaktionsgemisch drei Stunden im Rohr auf  $150^{\circ}$  zu erhitzen; das

Arbeiten in offenen Gefässen erschien nicht zweckmässig. Die im Uebrigen wie sonst gewonnene Rohbase erstarrte äusserst langsam, wurde jedoch durch Krystallisation aus Alkohol leicht in grossen, gelben Tafeln vom Schmelzpunkt  $55^{\circ}$  gewonnen. Die nicht zweifelhafte Zusammensetzung haben wir durch die Analyse des in bekannter Weise dargestellten Platindoppelsalzes von der Zusammensetzung  $(C_{17}H_{17}N_3O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$  bestätigt gefunden.

Analyse: Ber. für  $(C_{17}H_{17}N_3O_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .  
 Procente: Pt 18.25,  
 Gef. » » 18.43.

*o*-Diamidodibenzylallylamin,  $C_3H_5N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$ .

Diese Substanz bildet sehr schöne, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzpunkt  $104^{\circ}$ . Die Reduction zeigte ganz dieselben Erscheinungen wie bei den oben beschriebenen Dinitrobasen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{21}N_3$ .  
 Procente: C 76.77, H 7.86.  
 Gef. » » 76.34, » 7.96,

*o*-Dinitrotribenzylamin,  $C_6H_5CH_2N(CH_2C_6H_4NO_2)_2$ .

Nach diesen Beobachtungen gewährt es ein besonderes Interesse, auch den entsprechenden Abkömmling des Benzylamins zu untersuchen. Die Darstellung der gewünschten Base aus Benzylamin und Nitrobenzylchlorid verlief nicht so glatt wie die aus Benzylchlorid und *o*-Dinitrotribenzylamin; wir erhitzen daher 40 g des letzteren mit 10 g Benzylchlorid unter Zugabe von einer wässerigen Lösung von 22 g Soda drei Stunden lang im Wasserbade, gossen sodann die wässrige Lösung ab und brachten die erkaltete halbflüssige Masse auf einen Thonteller, wo sie bald erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewannen wir schöne, grünlich-gelbe, durchsichtige Krystalle vom Schmelzpunkt  $82^{\circ}$ . Der Körper ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{19}N_3O_4$ .  
 Procente: C 66.84, H 5.03.  
 Gef. » » 66.46, » 5.08.

*o*-Diamidotribenzylamin,  $C_6H_5CH_2N(CH_2C_6H_4NH_2)_2$ .

Auch die Reduction des Dinitrotribenzylamins unterschied sich nicht merklich von der der Aethylbase; das Product wurde aus Ligroin in kleinen, verwachsenen Blättchen vom Schmelzpunkt  $143^{\circ}$  gewonnen, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen den oben beschriebenen Basen sehr ähnlich waren.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{23}N_3$ .  
 Procente: C 79.49, H 7.25.  
 Gef. » » 79.57, » 7.93.

Ehe wir zu einer Besprechung der gewonnenen Resultate übergehen, wollen wir noch eine Beobachtung anführen, die mit den mitgetheilten allerdings nur in einem losen Zusammenhange steht.

Als Lellmann und Mayer gleiche Moleküle *o*-Nitrobenzyl-*o*-toluidin und *o*-Nitrobenzylchlorid unter Zusatz einer wässrigen Soda-lösung erhitzen, gelang es nicht, in diese Base noch einen zweiten Nitrobenzylrest einzuführen. Nun machten wir zufällig die Beobachtung, als wir *o*-Toluidin und *o*-Nitrobenzylchlorid, beide in Alkohol gelöst, im Wasserbade einige Stunden erhitzen, dass sich neben dem vorwiegend entstandenen Nitrobenzyltoluidin auch eine kleine Menge der tertiären Base, des

*o*-Dinitrodibenzyl-*o*-toluidins,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ , vorfand, obwohl hier der sonst die Umsetzungen stark befördernde Einfluss der Soda gefehlt hatte. Die Erklärung hierfür muss man wohl in dem Umstande suchen, dass bei den früheren Versuchen Nitrobenzyltoluidin und Nitrobenzylchlorid sich in geschmolzenem, bei unseren aber in gelöstem Zustande befunden hat, und da nun, wie der Eine von uns nachgewiesen hat<sup>1)</sup>, die chemischen Qualitäten der Substanzen ganz erheblich durch die Natur des Lösungsmittels verändert werden können, so kann es nicht überraschen, wenn sich hier ein Unterschied zeigt.

Das *o*-Dinitrodibenzyl-*o*-toluidin bildet grünlichgelbe, in Alkohol schwer lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 205<sup>0</sup>.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 66.84, H 5.03.

Gef. » » 66.42, » 4.83.

Da nun der Verlauf der Reduction dieser *o*-Dinitrodibenzylbasen in alkalischer Lösung ein dreifach verschiedener ist, je nachdem ob mit dem Stickstoff ein Wasserstoffatom, ein fetter oder ein aromatischer Rest verbunden ist, erscheint es wünschenswerth, nach einer Erklärung für diese interessanten Erscheinungen zu suchen.

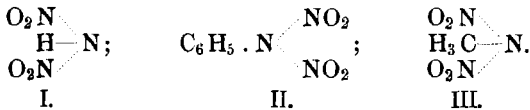
Wie uns scheint, bieten sich nur zwei Möglichkeiten hierfür dar; nämlich entweder die Annahme einer verschiedenen Constitution der Nitrogruppen oder einer verschiedenen Lage dieser Gruppen zu einander. Das erstere ist indessen sehr unwahrscheinlich, da diese Dinitrodibenzylbasen durchweg aus demselben *o*-Nitrobenzylchlorid hergestellt worden sind, so dass an eine Isomerie der Nitrogruppen kaum gedacht werden kann.

Da also (wenn man nicht zu sehr complicirten und unwahrscheinlichen Formeln greifen will) Structurverschiedenheiten ausgeschlossen

<sup>1)</sup> Lellmann, Ann. d. Chem. 270, 207.

sind, so wird man, wie dieses neuerdings so oft der Fall ist, zu einer geometrischen Auffassung der Sachlage gedrängt.

Man wird annehmen dürfen, dass Wasserstoff und die fetten Alkylreste vermöge ihrer positiven Natur die negativen Nitrobenzylgruppen anziehen, während bei den fast stets negativ wirkenden Phenyl- und Tolygruppen eine abstossende Wirkung vorauszusetzen ist. Demnach könnte sich in den beschriebenen Dinitrobasen, wenn wir die Benzylreste der Deutlichkeit wegen durch die punktierten Linien uns vorstellen, die Configuration ungefähr folgendermaassen gestalten:



In der Configuration II lässt sich vermöge der (durch die abstossende Wirkung der Phenylgruppe bewirkten) grösseren Annäherung der Nitrobenzylreste an einander, und da sonst kein Hinderniss vorhanden ist, die intramoleculare Bildung der Azogruppe leicht verstehen. In I sind diese Reste vielleicht weiter entfernt, ausserdem stellt sich der intramolecularen Verknüpfung der Stickstoffatome der Wasserstoff mechanisch hindernd in den Weg, und so erfolgt die Vereinigung mit den Stickstoffatomen eines zweiten Moleküls. In III endlich ist das grosse Volumen der Methyl- (Aethyl- u. s. w.) Gruppe ein mechanisches Hinderniss nicht nur für die intramoleculare Bildung der Azogruppe, sondern auch für die genügend grosse Annäherung der Stickstoffatome von zwei verschiedenen Molekülen aneinander, und so bleibt die Bildung der Azogruppen überhaupt aus; da den Stickstoffatomen hier die Möglichkeit zur Vereinigung nicht gegeben ist, so nehmen sie, auch in der alkalischen Flüssigkeit, leicht Wasserstoff auf und bilden Amidogruppen.

#### 494. M. Schöpff: Ueber Phenonaphtacridon.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. October.)

Wie ich in einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> erwähnt habe, gelingt die Darstellung von Phenonaphtacridon nicht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf  $\beta_1\beta_2$ -Anilidonaphtoesäure, da infolge der leichten Sulfurirbarkeit des Naphtalinkernes eine Sulfurirung des Condensationsproductes erfolgt. Dieses habe ich daher mit Hülfe anderer

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2744.