

40. Franz Feist: Notizen über Reductionsversuche mit Benzildioxim.

(Eingegangen am 15. Januar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Zu anderweitigen, in Gang befindlichen und später zu veröffentlichenden Versuchen war es wünschenswerth, das noch unbekannte Diphenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$, darzustellen. Die nächstliegende, auch zum Ziele führende Darstellungsweise ist die Reduction von Benzildioxim, ein Vorgang, der unter verschiedenen Bedingungen schon früher von mehreren Seiten angestellt worden war, jedoch stets andere Producte geliefert hatte. So gewannen Auwers und V. Meyer¹⁾ durch Kochen mit Zinkstaub und Natroulauge, sowohl aus dem α - als dem β -Benzildioxim Tetraphenylaldin (Tetraphenylpyrazin) neben Benzil und Dibenzyl(?).

Goldschmidt und Polonowska²⁾ erhielten beim Behandeln des β -Dioxims mit Natriumamalgam in stets essigsauer gehaltener Lösung unter Kühlung hauptsächlich Tetraphenylaldin. In der Mutterlauge desselben bewirkte ferner Ammoniak eine geringe flockige Fällung, die sie für Diphenyläthylendiamin ansahen, ohne die Base indessen mit Aether ausziehen noch sonst Salze derselben isoliren zu können. Wie weiter unten gezeigt werden wird, lässt sich jedoch beides bei Diphenyläthylendiamin sehr wohl bewerkstelligen. Bei einer Wiederholung des Goldschmidt-Polonowska'schen Versuches unter Beobachtung der angegebenen Bedingungen, nur mit der Abänderung, dass nicht gekühlt wurde, konnte ich vielmehr eine andere Base aus dem Filtrat des tetraphenylpyrazinhaltigen Harzes mittels Alkali in Freiheit setzen, nämlich Diphenyloxyäthylamin, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CHNH_2 \cdot C_6H_5$. Schmp. 160—161°.

Analyse: Ber. Procente: N 6,57,
Gef. » » 6,60,

welches Goldschmidt und Polonowska³⁾ aus Benzoinoxim, Zanetti⁴⁾ aus Benzilmonoxim durch Reduction erhalten hatten. Die Bildung dieser Verbindung aus dem Benzildioxim ist leicht verständlich: Damit Tetraphenylpyrazin entstehen kann, muss ja intermediär das Monoxim, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NOH) \cdot C_6H_5$, auftreten, von welchem nun ein Theil bei der höheren, durch Nichtkühlen bedingten, Reactionstemperatur weiter zu dem Oxyamin reducirt wird.

Diesen älteren Versuchen über die Reduction des Benzildioxims kann ich folgende neue hinzufügen. Wo nicht anders bemerkt, wurde die beständigste (β)-Modification des Benzildioxims (Schmp. 206 bis 207°) angewandt⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte 21, 3525.

²⁾ Diese Berichte 21, 489.

³⁾ Diese Berichte 20, 492.

⁴⁾ Diese Berichte 24, R. 153.

⁵⁾ Dargestellt nach Goldschmidt, diese Berichte 16, 2176.

1. Schmelzen mit Zinkstaub und Natron spaltet die Kohlenstoffkette des Benzildioxims: Benzaldehyd und Benzylamin entweichen und aus der Schmelze lässt sich Benzamid (Schmp. 128°),

Analyse: Ber. Procente: N 11.57.
Gef. » » 11.76,

isoliren.

2. Formaldehyd in 40procentiger Lösung wirkt bei 3stündigem Erhitzen auf 120—140° im Rohr nicht auf β -Benzildioxim ein; dies bleibt völlig unverändert.

3. Auch durch Erhitzen mit festem, ameisensaurem Ammon auf 230—250° liess sich weder das Dioxim noch auch Benzil selbst in die Formylverbindung des gesuchten Diphenyläthylendiamins überführen. Vielmehr ging ersteres einfach in sein Anhydrid, Diphenyl-

furazan, $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \end{matrix} > \text{O}$, über, welches durch Habitus, Schmp. 94°,

Eigenschaften und Analyse identificirt wurde, während Benzil in Benzilam, $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO}$ (Schmp. 113—114°), verwandelt wurde, dem eine Spur eines Körpers mit höherem Stickstoffgehalt, wahrscheinlich Benzilimid, beigemischt war. Im ersten Falle hatte das Ammonformiat also garnicht eingegriffen, denn das Dioxim geht allein schon bei 200° in sein Anhydrid über¹⁾ und auf das Benzil hatte es nur mit einem Componenten, dem Ammoniak, gewirkt, welches damit ja, je nach den Versuchsbedingungen, Benzilimid, Benzilam und Lophin zu bilden im Stande ist²⁾.

4) Diphenyläthylendiamin endlich entsteht sowohl aus α - wie β -Benzildioxim durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung. Am besten eignet sich absoluter Aethylalkohol dazu; viel geringer wird die Ausbeute und Qualität bei Anwendung von Amyl- oder Octylalkohol, letzterer wird ausserdem z. Th. chemisch verändert. — Man verfährt am besten so, dass man Benzildioxim (25 g) mit wenig absolutem Alkohol in einem geräumigen Kolben übergiesst und dann die drei- bis vierfache theoretische Menge Natrium (70 g) portionenweise in Scheiben einträgt, ohne dabei zu kühlen, noch künstlich zu erwärmen. Nach Bedarf setzt man weiteren Alkohol zu, damit die Masse nicht erstarrt. Ist alles Natrium verbraucht, so wird etwas Wasser zugefügt, bis die Lösung klar ist und dann mit ziemlich starker Salzsäure vorsichtig bis zu schwach saurer Reaction versetzt. Dann wird der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, wobei viel abgeschiedenes Kochsalz sich löst, dagegen mit dem Weggang des Alkohols sich unverändertes Dioxim in Flocken ausscheidet. Man

¹⁾ Auwers und V. Meyer, diese Berichte 21, 810.

²⁾ Laurent, Journ. f. prakt. Chem. 35, 461; Japp und Wynne, Journ. Chem. Soc. 49, 477; Japp und Wilson, Journ. Chem. Soc. 49, 829.

filtrirt dies nach dem Erkalten ab, engt das Filtrat etwa auf die Hälfte ein, filtrirt eventuell nochmals, und übersättigt dann mit festem Kali oder sehr concentrirter Kalilauge. Das Diamin scheidet sich milchig aus und lässt sich aus solch concentrirter Salzlösung sehr leicht mit Aether ausschütteln. Aus der getrockneten Aetherlösung fällt beim Einleiten trockner Kohlensäure das Carbaminat der Base als reinweisses Pulver, welches abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet harte Stücke bildet, die bei 106° unter Aufschäumen schmelzen. Das Carbaminat wird direct zur Darstellung der übrigen Salze verwendet.

Das salzsaure Salz $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl + 2H_2O$ scheidet sich beim Uebergiessen des Carbaminats mit concentrirter Salzsäure als weisser Brei ab. In Wasser ist es leicht löslich. Schmp. 248° unter Zersetzung.

Das Platindoppelsalz, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, krystallisirt aus der concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes nach Zusatz von Platinchlorid und etwas Alkohol nach einiger Zeit in blassgelben, feinen, wasserhaltigen Nadeln, die sich bei $222-225^{\circ}$ ohne zu schmelzen zersetzen. In heissem Wasser löst sich das Salz leicht.

Das Pikrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, wird durch Pikrinsäure aus der wässrigen Carbaminatlösung als dicker gelber Niederschlag gefällt. Es schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Auch in Alkohol und Aether ist es schwer löslich.

Alle diese Salze wurden analysirt, desgleichen die freie Base, die sich beim Eintragen des festen Carbaminats in schwach erwärmte concentrirte Kalilauge in dicken Flocken abscheidet. Sie wurde mit Aether extrahirt, dieser über Kali in einem trocknen, kohlenstofffreien Luftstrom verdunstet und der weisse krystallinische Rückstand aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisirt, worin die Base in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist. Sie krystallisirt beim Erkalten daraus in hübschen, federförmigen Aggregaten, schmilzt bei $90-92^{\circ}$, ist ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf, besitzt schwach alkalischen Geruch, bläut Lakmus stark, bildet mit Salzsäure Nebel, zieht aber in trockenem festem Zustande nicht allzu rasch Kohlensäure an. In schwefelsaurer Lösung erzeugen weder Kaliumdichromat noch Eisenchlorid Färbungen.

Alle weiteren Details verspare ich auf eine spätere ausführliche Abhandlung. — Versuche, das Diphenyläthylendiamin in seine optisch activen Componenten zu spalten, sind im Gange.

Zürich. Laboratorium des Eidgenöss. Polytechnicums.