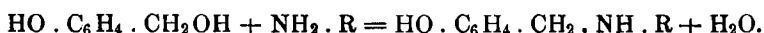


191. C. Paal und H. Reckleben: Ueber die Einwirkung von *o*-Oxybenzylalkohol (Saligenin) auf aromatische Diamine.

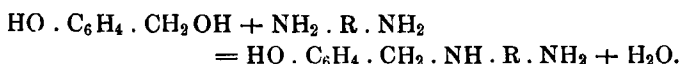
(Eingegangen am 8. April.)

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

Nach Versuchen von H. Senninger und dem Einen von uns condensirt sich *o*-Oxybenzylalkohol mit primären aromatischen Monaminen unter Wasseraustritt zu *o*-oxybenzylirten Basen<sup>1)</sup>:

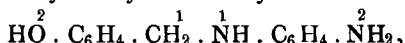


Wir haben nun die Versuche auf einige aromatische Diamine ausgedehnt und gefunden, dass sie ebenso wie die Monamine mit je einem Molekül Saligenin reagiren. Es ist uns nicht gelungen, den *o*-Oxybenzylrest auch in die zweite Amidogruppe einzuführen.



Die so erhaltenen oxybenzylirten Diamine sind ziemlich leicht zersetzliche, krystallisirende Substanzen, welche zugleich phenolartige und basische Eigenschaften zeigen. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt erleiden sie tiefgreifende Zersetzung.

*o*-Oxybenzyl-*o*-Phenylendiamin,



entsteht durch Erhitzen eines äquimolecularen Gemisches von Saligenin und *o*-Phenylendiamin. Arbeitet man mit kleinen Mengen, so kann dies über der freien Flamme geschehen. Bei Anwendung grösserer Quantitäten erwärmt man die Mischung zweckmässig im Oelbade eine halbe Stunde auf 140° oder im zugeschmolzenen Rohr in concentrirter alkoholischer Lösung eine Stunde auf 170—180°. Zur Isolirung der Oxybase wird das Reactionsproduct in stark verdünnter Natronlauge gelöst, wenn nöthig filtrirt, mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure übersättigt, wieder filtrirt und nun die Base mit Soda- oder Kaliumcarbonatlösung gefällt. Ist der Niederschlag amorph, so wird er nochmals gelöst und wieder gefällt, bis er sich in krystallinisch werdenden Flocken ausscheidet. Die Fällung ist in feuchtem Zustande licht- und luftempfindlich. Sie wird daher rasch auf porösem Thon getrocknet, in Benzol- oder Essigäther bezw. Chloroform gelöst, mit Thierkohle geschüttelt und die entfärbte Lösung unter Zusatz von Ligroin zum Krystallisiren hingestellt. Die neue Verbindung scheidet sich in gelblich gefärbten, radialfaserigen Körnchen oder Kügelchen ab, welche schliesslich aus wenig Alkohol umkrystallisirt werden. Weisse, concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmp. 157°, schwer in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1799.

Wasser und Ligoïn, leicht in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich. Von verdünnten, ätzenden Alkalien und Mineralsäuren wird die Oxybase ebenfalls leicht und reichlich aufgenommen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 72.89, H 6.54.

Gef. » » 73.02, » 6.75.

Die mineralisaure Lösung der Base giebt mit Eisenchlorid eine rothe Farbenreaction.

Diacetylverbindung,  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot COCH_3$ .

Wird die Oxybase einige Zeit mit Eisessig gekocht oder in Essigsäureanhydrid in der Kälte gelöst, so erhält man nach Zersetzung des letzteren die Acetylverbindung in krystallinischen Flocken, welche zuerst aus Chloroform-Ligoïn, dann aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Weisse, bei  $162^\circ$  schmelzende Nadeln, welche sich in verdünnten ätzenden Alkalien und verdünnten Mineraläuren im Gegensatz zur Oxybase nur langsam lösen. Auf Grund dieses Verhaltens darf man annehmen, dass sowohl das Hydroxyl als auch die Amidgruppe acetylirt worden sind.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{18}N_2O_3$ .

Procente: C 68.45, Cl 6.04.

Gef. » » 68.43, » 6.45.

Triacetylverbindung,

$CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(COCH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$ .

Sie entsteht aus der Oxybase durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Versetzt man die Lösung nach dem Erkalten mit einer zur Zerstörung des unangegriffenen Anhydrids hinreichenden Menge Wasser, so scheidet sich nach längerem Stehen die Verbindung in schönen farblosen, wohlausgebildeten Krystallen ab, welche bei  $133^\circ$  schmelzen und sich leicht in Aether, Alkohol und Essigäther, nicht aber in ätzenden Alkalien und verdünnten Mineralsäuren lösen. Erst bei längerem Erwärmen mit verdünnter Kali- oder Natronlauge tritt Verseifung und Lösung ein.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{20}N_2O_4$ .

Procente: C 67.06, H 5.88.

Gef. » » 66.65, 67.09 » 5.97, 6.09.

*o*-Oxybenzyl-*o*-Toluyldiamin,

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot \langle C_6H_3 \rangle CH_3$  oder

$H_2N$

$CH_3$

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot \langle C_6H_3 \rangle$ ,

$H_2N$

wurde wie die vorstehend beschriebene Oxybase, welcher es auch in seinen äusseren Eigenschaften fast völlig gleicht, dargestellt. Es krystallisirt in verfilzten, kleinen Nadelchen vom Schmp. 167°. Die Ausbeute ist gering, da sich die Substanz nur durch öfteres, verlustreiches Umkrystallisiren von missfarbigen, amorphen Nebenproducten befreien lässt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{16}N_2O$ .

Procente: C 73.69, H 7.02, N 12.28.

Gef. » » 73.55, » 7.13, » 12.02.

Ob der Oxybenzylrest in die zum Methyl in *m*- oder *p*-Stellung befindliche Amidgruppe eingetreten ist, waren wir vorläufig nicht in der Lage zu entscheiden.

*o*-Oxybenzyl-*p*-Phenylendiamin,  $HO.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NH_2$ .

Die Darstellung geschah in der beim Orthoderivat angegebenen Weise. Die Oxybase zeichnet sich im Vergleich zu diesem durch noch grössere Zersetzlichkeit in feuchtem bezw. gelöstem Zustande aus. Nur durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform-Ligroin und Behandeln der Lösungen mit Thierkohle erhielten wir die Substanz in kleinen, gelben, krystallinischen Körnchen, welche schliesslich aus wenig absolutem Alkohol in Gestalt kleiner, concentrisch gruppirter, bei 119° schmelzender Nadeln abgeschieden wurden.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2O$ .

Procente: C 72.89, H 6.54.

Gef. » » 73.09, 72.86, » 6.85, 6.79.

Die mineralsaure Lösung der Oxybase giebt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid eine blaue Thioninreaction.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

## 192. P. Duden und M. Scharff: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Methylamin und Ammoniak.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 18. April.)

Durch eine Untersuchung über das Hexamethylenamin, welche demnächst in Liebig's Annalen erscheinen soll, wurden wir veranlasst, die Einwirkung von Formaldehyd auf Ammoniak und primäre Aminbasen genauer zu studiren. Es schien uns vor allem von Interesse, experimentell festzustellen, ob sich unter bestimmten Bedingungen aus Formaldehyd und Ammoniak nicht primär ein einfacheres Condensationsproduct bildet, das erst durch weitere Einwirkung von