

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

Formaldehyd und Ammoniak in Hexamethylenamin übergeführt wird und einen Anhaltspunkt für die Constitution des letzteren liefern konnte.

Es schien dies schon deswegen nicht unwahrscheinlich, weil die Reaction zwischen Formaldehyd und primären Aminbasen einfache Anhydroverbindungen der Formel  $(\text{CH}_2:\text{NR})$  liefert, entstanden durch Zusammentritt gleicher Moleküle, die relativ beständige, schwach basische Verbindungen darstellen.

Der einfachste, hierher gehörige Körper ist das von L. Henry<sup>1)</sup> entdeckte Methylenmethylamin, für welches der Entdecker auf Grund der Analyse und einer Dampfdichtebestimmung die Formel  $\text{CH}_2:\text{NCH}_3$  aufstellte. In einer vor Kurzem in den *Comptes rendues*<sup>2)</sup> erschienenen Arbeit von A. Brochet und R. Cambier, über welche in dem letzten Heft dieser Berichte referirt wird, wird von den Verfassern auf Grund mehrerer Moleculargewichtsbestimmungen die Ansicht ausgesprochen, dass jener Verbindung die verdreifachte Formel  $(\text{CH}_2:\text{NCH}_3)_3$  zukomme, sie demnach als Trimethylenmethylamin zu bezeichnen sei. Sie würde dann dem Anhydroformaldehydanilin,  $(\text{CH}_2:\text{NC}_6\text{H}_5)_3$ , an die Seite zu stellen sein, für welches v. Miller und Plöchl diese Formel ebenfalls durch eine Moleculargewichtsbestimmung wahrscheinlich gemacht haben.

Wir haben versucht, für das Methylenmethylamin diese Frage auf chemischem Wege zu entscheiden durch die Darstellung des Pikrats. Dasselbe, in ätherischer Lösung dargestellt<sup>3)</sup>, krystallisirt aus Chloroform auf Aetherzusatz in prächtigen Prismen vom Schmp. 127—128°, die in Wasser leicht löslich sind und beim Kochen der wässrigen Lösung in Formaldehyd und Methylaminpikrat (Schmp. 206°) zerfallen.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_2\text{NCH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ .

Procente: C 35.29, H 2.95, N 20.58.

Ber. für  $(\text{CH}_2\text{NCH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ .

Procente: C 40.22, H 5.03, N 23.46.

Gef. » » 39.97, » 5.02, » 23.38, 23.31.

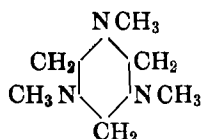
Die analytischen Zahlen ergeben mit Sicherheit die Richtigkeit der Annahme von Brochet und Cambier; die Constitution der

<sup>1)</sup> Bull. de l'Acad. royale de Belgique 26, 200.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 120, 449.

<sup>3)</sup> Zur Darstellung des Pikrats ist die Base vor der Destillation durch Trocknen über gepulvertem Aetzkali sehr sorgfältig zu entwässern. Sie siedet dann constant bei 162.5° (bei 743 mm Druck). Andernfalls erleidet sie bei der Destillation theilweise Zersetzung und das erhaltene Pikrat ist stark mit Methylaminpikrat verunreinigt.

Base aus Methylamin und Formaldehyd ist mithin wohl durch folgende Formel wiederzugeben:



Um aus Formaldehyd und Ammoniak in analoger Weise ein primäres Reactionsproduct  $(\text{CH}_2 : \text{NH})_x$  zu erhalten, wurden beide Componenten in wässriger Lösung im Verhältniss von 1 : 1 Molekül zusammengesetzt und die Lösung mit Platinchlorid gefällt. Der entstehende feinpulverige Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser schon Formaldehyd abspaltete, gab bei der Analyse Zahlen, die erkennen liessen, dass kein einheitliches, von Platinsalmiak freies Product vorlag. Es war dies nach den Erfahrungen von Tollens<sup>1)</sup> mit dem sehr unbeständigen und nur unter ganz bestimmten Kautelen annähernd rein zu erhaltenden Hexamethylenaminplatinat vorzuziehen. Dasselbe negative Resultat ergaben die Versuche, ein einheitliches Aurat oder Pikrat aus der Lösung zu isoliren.

Dagegen erhielten wir bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die mit Natronlauge versetzte Lösung ein Benzoylproduct, das nach der Analyse und Moleculargewichtsbestimmung als die Benzoylverbindung des Trimethylenamins,  $(\text{CH}_2 : \text{NCO C}_6\text{H}_5)_3$ , anzusehen ist.

Zu seiner Darstellung wurden 5.35 g Chlorammonium in Wasser gelöst, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und auf einmal 7.5 g einer 40procentigen Formaldehydlösung zugegeben. Auf Zusatz der ersten Tropfen Benzoylchlorid schon scheidet sich eine klebrige, schmierige Masse aus, die mit dem Glasstab möglichst gut durchgerieben wird, da sie sonst sehr viel unverbrauchtes Benzoylchlorid einschliesst. Schliesslich wurde sie durch Abgiessen der Mutterlauge von letzterer getrennt, mit Wasser mehrmals gewaschen und mit Alkohol aufgeköcht. Dabei verwandelt sie sich völlig in ein krystallinisches Pulver, das in Alkohol schwer löslich ist und auf diese Weise von etwas gleichzeitig gebildetem Methylendibenzamid getrennt wird. Durch Aufnehmen in Chloroform, worin es auch in der Kälte leicht löslich<sup>2)</sup>, ist und vorsichtigen Aetherzusatz wird es in kleinen, scharf ausgebildeten Octaëdern erhalten, die nach nochmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt  $220-221^\circ$  zeigen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ .

Procente: C 72.18, H 5.26, N 10.53.

Gef. » » 71.93, » 4.94, » 10.63, 10.61.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 655.

<sup>2)</sup> Chloroform lässt eine geringe Menge eines bei ca.  $202-204^\circ$  schmelzenden Productes ungelöst, das noch nicht näher untersucht wurde.

Die Moleculargewichtsbestimmung, durch Gefrierpunktserniedrigung der Aethylenbromidlösung ausgeführt, ergab:

Ber. für  $(\text{CH}_2 : \text{NCO C}_6\text{H}_5)_2$  266;  $(\text{CH}_2 : \text{NCO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  399;  
 $(\text{CH}_2 : \text{NCO C}_6\text{H}_5)_4$  532.

Gefunden 408, 449; 367, 402.

Durch Mineralsäuren wird das Tribenzoyltrimethylenamin beim Erwärmen in Benzoëssäure, Formaldehyd und Ammoniak aufgespalten. Von Methylendibenzamid<sup>1)</sup>, welches den gleichen Schmelzpunkt und dasselbe Verhalten gegen Säuren zeigt, unterscheidet es sich durch seine Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse, wie aus folgendem Vergleich hervorgeht:

<p>Methylendibenzamid:          Schmp. 220°,          in Aether in der Kälte merklich löslich, noch leichter beim Erwärmen, hinterbleibt daraus in feinen Nadeln.          in Chloroform kalt schwer löslich, leicht beim Erwärmen. Die Lösung erstarrt beim Abkühlen zu einem Brei langer, feiner Nadeln.          in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, kommt beim Abkühlen vollständig wieder heraus, feine Nadelchen.</p>	<p>Tribenzoyltrimethylenamin:          Schmp. 220—221°,          auch in warmem Aether sehr schwer löslich, hinterbleibt daraus in compacten Krystallaggregaten;          in kaltem Chloroform spielend leicht löslich, auf Aetherzusatz krystallisiren scharf ausgebildete Octaëder;          in heissem Alkohol erheblich schwerer löslich, krystallisirt erst auf Aetherzusatz langsam in kleinen Octaëdern.</p>
---	---

Versuche über die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hexamethylenamin, die unter gewissen Bedingungen zu Spaltungsproducten derselben führt, sollen im Zusammenhang mit anderen Versuchen über das Hexamethylenamin demnächst in den Annalen mitgetheilt werden.

### 193. N. Dobreff: Ueber die Einwirkung von Phtalylchlorid auf die Nitraniline.

(Eingegangen am 18. April.)

Die Mittheilung, welche Hr. Br. Pawlewski in diesen Berichten 27, 3430—31, bezüglich der Einwirkung des Phtalylchlorids auf die Dinitrodiazamidobenzole veröffentlichte und welche erst heute zu meiner Kenntniss gelangt ist, veranlasst mich, die gewonnenen Resultate der im hiesigen Laboratorium schon im September 1894 vorgenommenen Untersuchungen über die Einwirkung des Phtalylchlorids unter Anderem auch auf die Nitraniline hier in kurzem Auszuge folgen zu lassen. Diese Untersuchungen sind, wie gesagt, schon zu Anfang des Wintersemesters parallel mit jenen des Phtalsäure-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 223, 47.