

der Hitze gelöst, nach dem Erkalten dieser Lösung wird langsam ein Gemisch von 200 ccm Eisessig und 100 g Salpetersäure ( $d = 1.53$ ,  $50^{\circ}$  Bé) zugegeben. Ist die ganze Nitrierungssäure eingetragen, so lässt man 24 Stunden stehen und saugt dann die nach dieser Zeit abgeschiedenen Krystalle ab, man wäscht mit Eisessig und Alkohol. So werden 46 g eines schon sehr reinen, schön krystallisirten Products erhalten. Die Mutterlaugen werden mit Wasser gefällt.

Das Trinitroparaditolyamin krystallisirt aus Chloroform in wohl ausgebildeten Prismen, welche bei  $268^{\circ}$  schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, etwas mehr in Chloroform.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{12}N(NO_2)_3$ .

Procente: N 17.95.

Gef. » » 18.32, 18.50.

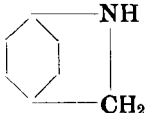
Roma, Istituto Chimico della R. Università. Juli 1895.

### 343. Edmund Thiele und Hugo Weil: Ueber »Benzyl- imid«.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Durch Reduction von *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung erhielten Lellmann und Stickel zwei Basen, die sie als *o*- und *p*-Benzylimid bezeichnen und für welche

letzteres sie damals die Formel  aufstellten.

Wir sind schon seit einiger Zeit mit der Untersuchung dieser Substanz beschäftigt und erlauben uns, im Hinblick auf die Publication von O. Dimroth und J. Thiele<sup>2)</sup> unsere Resultate vorzulegen.

Nach Lellmann und Stickel erfolgt die Ausscheidung des Zinndoppelsalzes der Base bei Reduction mit der 4fachen berechneten Menge Zinnchlorür, doch konnten wir unter diesen Bedingungen das Zinndoppelsalz nicht erhalten. Die Reaction verlief dagegen in der dort beschriebenen Weise bei Anwendung der theoretischen Menge Zinnchlorür. Zur Entfernung des Zinns verwenden Lellmann und Stickel Mehrfach-Schwefelammonium. Da aber der so ausgefällte Körper niemals schwefelfrei war, isolirten wir die Base durch Ueber-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1611.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 914.

sättigen der wässrigen Lösung des Zinndoppelsalzes mit Natronlauge, Aufnehmen des gut getrockneten Niederschlages in Chloroform und Ausfällen mit Aether.

Die auf diese Weise erhaltene Base ist ein hellgelbes amorphes Pulver, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Alle von uns dargestellten Derivate der Base sind amorph und zeigen keine constanten Schmelzpunkte, ein Umstand, der die Untersuchung dieser Substanz ungemein erschwert. — Die Base beginnt bei ca.  $110^{\circ}$  zu sintern und ist bei ca.  $115^{\circ}$  geschmolzen. Sie löst sich leicht in Chloroform, Epichlorhydrin, Phenol, Naphtalin, wenig beim Erwärmen in Toluol, Benzol, Alkohol, fast gar nicht in Alkohol und Ligroin. Die (bisher nicht ausgeführte) Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_7H_7N$ .

Procente: C 30.0, H 6.7, N 13.3.

Gef. » » 30.1, » 6.7, » 13.3.

Als Moleculargewicht wurde gefunden (Methode der Gefrierpunktserniedrigung, Lösungsmittel: Phenol):

$M = 447, 459, 451.$

Mittel: 452.

Ber. für  $(C_7H_7N)_4$ : 420.

Das »Benzylenimid« besitzt demnach die Zusammensetzung  $C_{28}H_{28}N_4$ .

Gewisse Aufklärung über die Art der Bindung der 4 Benzolkerne gab zunächst die Beobachtung, dass das »Benzylenimid« unter den verschiedenartigsten Bedingungen seine procentische Zusammensetzung derart ändert, dass sie der Anlagerung eines Moleküls Wasser entspricht. Hierfür sprechen folgende Reactionen:

Einwirkung trockner Salzsäure. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroformlösung der Base fiel ein orangegelbes Salz aus, welches durch Abdunsten des Lösungsmittels, Trocknen bei ca.  $80^{\circ}$  und Stehenlassen über Aetzkali isolirt wurde. Es zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{14}N_2HCl)_2HCl$  Procente: Cl 20.1.

Ber. für  $(C_{14}H_{14}N_2H_2Cl_2)_2$  » » 25.1.

Gef. » » 21.3.

Die durch Zersetzen dieses Salzes mit kalter Sodalösung zurückgewonnene chlorfreie Base (Schmp. undeutlich  $130-135^{\circ}$ ) zeigte nicht mehr die Zusammensetzung des »Benzylenimids«.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_7N)_4H_2O$  Procente: C 76.7, H 6.8.

Ber. für  $(C_7H_7N)_4$  » » 80.0, » 6.7.

Gef. » » 77.2, » 6.8.

Einwirkung von Ameisensäure. »Benzylenimid« wurde mit überschüssiger concentrirter Ameisensäure 8—10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Reactionsproduct durch Eingiessen in verdünnte Sodalösung gefällt, zur Entfernung unveränderter Base mit

kalter verdünnter Schwefelsäure, dann mit Sodalösung gewaschen. Das weissgraue Formiat schmilzt undeutlich bei 160°. Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $(C_7H_6NCOH)_4H_2O$ .

Procente: C 69.8, H 5.3.

Gef. » » 70.6, » 5.9.

Moleculargewichtsbestimmung (Phenollösung)  $M = 510$ .

Ber. » = 550.

Die durch Verseifung der Formylverbindung regenerirte Base zeigte wieder die Zusammensetzung eines Wasseradditionsproducts.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_7N)_4H_2O$ .

Procente: C 76.7, H 6.8.

Gef. » » 76.7, » 6.4.

Moleculargewichtsbestimmung (Phenollösung)  $M = 406$ .

Ber. » = 438.

Einwirkung von Eisessig. Die Acetylverbindung wurde in gleicher Weise dargestellt; dabei scheinen sich verschiedene Acetylierungsstufen zu bilden. Die Analyse von zwei verschiedenen Proben ergab:

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{13}N_2COCH_3)_2H_2O$ .

Procente: C 72.9, H 6.5, N 10.7.

Gef. » » 73.0, » 6.4, » 10.3.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_6NCOCH_3)_4H_2O$ .

Procente: C 71.0, H 6.6, N 9.2.

Gef. » » 71.6, » 6.4, » 9.4.

Auch hier erscheint die durch Verseifen der Acetylverbindung erhaltene Base als ein Wasseranlagerungsproduct der ursprünglichen Base.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_7N)_4H_2O$ .

Procente: C 76.7, H 6.8.

Gef. » » 76.1, » 6.7.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Die Base wurde 2 Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht, das Reactionsproduct mit Aether gefällt, in Chloroform aufgenommen und mit Aether wieder ausgefällt.

Weisser Körper, Schmelzpunkt undeutlich 125°.

Analyse: Ber. für  $(C_{14}H_{13}N_2 \cdot COCH_3)_2H_4C_2O_2$ .

Procente: C 72.3, H 6.6, N 9.8.

Gef. » » 72.1, 72.0, » 6.4, 6.4, » 9.8.

Danach erscheint hier ein Molekül Essigsäure angelagert.

Dieser sich so leicht vollziehende Eintritt der Elemente des Wassers (vergl. später Einw. von *p*-Nitrobenzaldehyd u. s. w.) liess die Vermuthung einer doppelten oder mehrfachen Bindung im

Molekül des »Benzylenimids« entstehen. Und zwar vollzieht sich diese Wasseranlagerung, wie es scheint, besonders leicht bei Belastung der basischen Gruppen, denn der Versuch, direct Wasser anzulagern, gelang nur unvollkommen. Die Base wurde mit verdünnter Schwefelsäure ca. 6 Stunden im Einschlussrohr auf  $150^{\circ}$  erhitzt, die Lösung filtrirt und mit Soda übersättigt. Die Zusammensetzung der erhaltenen Base lag zwischen der des »Benzylenimids« und der des Wasseradditionsproductes.

Analyse: Ber. für  $(C_7H_7N)_4H_2O$  Procente: C 76.7, H 6.8.  
 Ber. für  $(C_7H_7N)_4$  » » 80.0, » 6.7.  
 Gef. » » 78.4, » 7.2.

Um über die Art der Bindung der Stickstoffatome Auskunft zu erhalten, haben wir die folgenden Versuche ausgeführt:

Wie die Farbenfabriken von Fr. Bayer & Co. in Elberfeld angeben<sup>1)</sup>, lässt sich »Benzylenimid« diazotiren. Wir haben diese Reaction näher untersucht und konnten feststellen, dass in schwefelsaurer Lösung auf jedes Atom Stickstoff 1 Mol. Nitrit verbraucht wird, und dass sich die entstandene Diazolösung in normaler Weise mit Phenolen kuppeln lässt. Um zu entscheiden, ob die Gesamtmenge des Nitrits zur Bildung von Diazogruppen oder zur Bildung eines Nitrosamins verbraucht war, wurde die Diazolösung durch Kochen zersetzt. Ein Theil des Reactionsproductes war alkalilöslich, stickstoffhaltig und zeigte in charakteristischer Weise die Liebermann'sche Reaction. Nach der Analyse scheinen 2 Atome Stickstoff der Base durch Hydroxyl ersetzt zu sein, während die andern beiden nitrosirt worden sind und sich gleichzeitig Wasser angelagert hat.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{22}(NNO)_2(OH)_2(H_2O)$ .  
 Procente: N 11.3.  
 Gef. » » 10.1.

Der Mindergehalt an Stickstoff dürfte sich durch theilweise Zersetzung des Nitrosamins beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erklären.

Der alkaliunlösliche dunkelbraune Körper war unlöslich in allen Lösungsmitteln, schmolz nicht und zeigte ebenfalls die Liebermann'sche Reaction. Vielleicht ist derselbe ein Anhydrid des obigen Nitrosaminphenols.

Analyse: Ber. für  $C_{28}H_{22}(NNO)_2O(H_2O)$ .  
 Procente: N 11.7.  
 Gef. » » 12.8.

Der durch Zersetzen der salzsauren Diazolösung der Base erhaltene Körper war in Alkali unlöslich und enthielt Stickstoff und Chlor. Wahrscheinlich hatte sich das Anhydrid des Nitrosaminphenols unter

<sup>1)</sup> Privatmittheilung.

theilweisem Ersatz der Amidogruppen durch Chlor<sup>1)</sup> oder gleichzeitiger Anlagerung von Salzsäure gebildet.

Wir haben den beim Kochen der Diazolösung frei werdenden Stickstoff auch direct bestimmt. Eine gewogene Menge »Benzylidenimid« wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit der genau berechneten Menge Nitrit versetzt und in einer Kohlensäureatmosphäre gekocht.

0.1862 g »Benzylidenimid« ergaben 0.0258 g N = 13.8 pCt.  
ber. für  $(C_7H_7N)_4 = (C_7H_7OH)_4 + (N_2)_4$  0.0496 g N = 26.6 »  
ber. für  $(C_7H_7N)_4 = (C_7H_7OH)_2(C_7H_7NNO)_2 + (N_2)_2$  0.0248 g N = 13.3 »

Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Nitrit wird auch der Stickstoff der Nitrosamingruppe abgespalten, wie folgende Bestimmung zeigt:

0.1060 g »Benzylidenimid« ergaben 0.0274 g N = 25.8 pCt.

Dabei scheinen aber tiefgreifende Zersetzungen stattzufinden.

Das Vorhandensein einer doppelten Bindung sowohl wie die Annahme zweier Imidgruppen wurden bestätigt durch die Zusammensetzung der Condensationsproducte von *p*-Nitrobenzaldehyd und »Benzylidenimid«. Eine Chloroformlösung des letzteren wurde mit überschüssigem *p*-Nitrobenzaldehyd versetzt und die Lösung längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Beim Versetzen mit Aether fällt ein undeutlich krystallinischer orangegelber Körper, welcher bei ca. 175<sup>0</sup> zu sintern beginnt. Die Analyse zeigt, dass in normaler Weise die beiden Amidogruppen mit je einem Molekül des Aldehyds und die beiden Imidgruppen mit einem dritten reagirt haben:

Analyse: Ber. für  $(C_{28}H_{22}N_4)(C_7H_5NO_2)_3$ .  
Procente: C 71.7, H 4.5.  
Gef. » » 71.5, » 5.0.

Bei längerem Kochen der Chloroformlösung des »Benzylidenimids« mit *p*-Nitrobenzaldehyd trat die oben erwähnte Benzylidencondensation ein und es wurde ausserdem 1 Mol. Wasser (entstanden durch Bildung der Benzylidenverbindung) angelagert. Orangegelber Körper ähnlich dem vorigen. Schmp. ca. 150<sup>0</sup>.

Analyse: Ber. für  $(C_{28}H_{22}N_4)(C_7H_5NO_2)_3H_2O$ .  
Procente: C 70.3, H 4.7.  
Gef. » » 70.1, 70.3, » 4.9, 4.8.

Beide Benzylidenverbindungen werden beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in den Aldehyd und Base gespalten. Die aus der letzten Benzylidenverbindung regenerirte Base zeigte in der That den Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser.

<sup>1)</sup> Die Salzsäure wird nicht bei der Diazotirung angelagert, denn die aus der Diazotirung erhaltenen Azofarbstoffe waren chlorfrei.

Analyse: Ber. für  $(C_8H_7N)_4H_2O$ .

Procente: C 76.7, H 6.8.

Gef. » » 77.1, » 6.6.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen zusammenfassend, kann man Folgendes schliessen:

Das sogen. »Benzylenimid« hat die Zusammensetzung  $C_{28}H_{28}N_4$ . Es enthält 2 Amido- und 2 Imidogruppen. Unter den verschiedensten Bedingungen lagert die Verbindung 1 Mol. Wasser an, wodurch das Vorhandensein einer doppelten (Stilben?) Bindung wahrscheinlich wird. Zwar ist die Anlagerung von Wasser bisher nur beim Diamidotolan und nicht beim Diamidostilben gelungen. Jedoch sind bisher Diamidostilbenderivate, die in der Amidogruppe noch weiter substituirt sind, diesbezüglich nicht untersucht worden. Andererseits erscheint das Vorliegen eines Tolanderivates deshalb unwahrscheinlich, weil wir durch Behandeln des Acetylproductes mit Phenylhydrazin kein Hydrazon eines in diesem Fall vorliegenden substituirt Desoxybenzoins erhielten. Wahrscheinlich stehen die basischen Gruppen in Meta-stellung, denn es gelang nicht, Phenanthrachinon oder Dioxyweinsäure zur Einwirkung zu bringen. — Die Base wird durch gewöhnliche Reductionsmittel nicht oder nur spurenweise in *p*-Toluidin übergeführt. Bei der Zinkstaubdestillation entsteht in beträchtlicher Menge Anilin<sup>1)</sup>.

#### 344. A. Philips: Ueber Chinoxalinaminocarbonsäure.

(Eingegangen am 8. Juli.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt, dass die aus Chinolinsäure gewonnene Chinolinaminsäure sich durch Einwirkung von Natriumhypobromit leicht in die entsprechende Aminonicotinsäure überführen lässt.<sup>2)</sup> Es schien mir daher in Betreff der Allgemeinheit der Hofmann'schen Reaction von Interesse, dieselbe auch auf andere Ortho-Dicarbonsäuren mit stickstoffhaltigen Kernen auszudehnen. Ich habe daher die Chinoxalindicarbonsäure<sup>3)</sup> von Hinsberg und König der gleichen Behandlung unterworfen und in ihrem Verhalten eine völlige Analogie mit der Chinolinsäure beobachten können. Es bietet daher

<sup>1)</sup> vergl. die Bildung von Anilin beim Erhitzen eines Gemenges von *o*-Diamidostilben und dem salzsauren Salz dieser Base (J. Thiele und O. Dimroth, diese Berichte 28, 1411).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 839.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2185. Ich bin Herrn Hinsberg für freundliche Ueberlassung des Materials zu Dank verpflichtet.