

Aehnlich verhält sich ja auch Fumarsäure und Maleinsäure. Fumarsäure lässt sich mit Alkohol und Chlorwasserstoff glatt esterificiren, Maleinsäure aber nicht, sondern diese lagert sich dabei eher in Fumarsäure um, als dass sie sich esterificiren lässt<sup>1)</sup>.

Heidelberg, im November 1895.

### 580. Franz Lustig: Ueber einige Amidoderivate des *p*-Xylols.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. November.)

Ich habe einige Amidoderivate des *p*-Xylols dargestellt, in der Absicht, sie in Abkömmlinge des Chinazolins zu verwandeln. Dieses Ziel wurde nicht erreicht; ich begnüge mich daher, die von mir gewonnenen Körper im Folgenden zu beschreiben.

#### *p*-Xylylphtalimid.

Für die Darstellung dieser Xylylverbindung habe ich die von Gabriel<sup>2)</sup> angegebene Methode der Umsetzung des *p*-Xylylbromids mit Phtalimidkalium benutzt, beim Bromiren des Xylols bin ich den Vorschriften von Schramm<sup>3)</sup> gefolgt, der im directen Sonnenlicht Brom in kaltes *p*-Xylole eintropfen liess. Ich erhielt hierbei durchschnittlich 50 pCt. Monobromid und gegen 10 pCt. Dibromid,  $C_2H_4(CH_2Br)_2$  auf das angewandte Xylole berechnet. Da mir beide Bromverbindungen als Ausgangsmaterial dienen sollten, ihre Trennung durch Fractioniren oder Umkrystallisiren jedoch nicht ohne beträchtliche Verluste zu bewerkstelligen ist, so wurde das Gemisch beider in die entsprechenden Phtalimidverbindungen übergeführt, weil diese sich leichter trennen liessen. Am geeignetsten erwies sich hierbei folgendes Verfahren:

<sup>1)</sup> In Bezug auf das von Hrn. V. Meyer (S. 2775) zur Prioritätsdebatte zwischen Hrn. Wegscheider und mir Bemerkte, nehme ich Gelegenheit, hier das Folgende nochmals festzustellen: Der Parallelismus zwischen Esterificirungs- und Verseifungsfähigkeit bei den aliphatischen Säuren ist keineswegs von Conrad und Brückner (Zeitschr. physikal. Chem. 7, 290 [1891]) entdeckt worden, sondern war schon aus den von Menshutkin 1880—1883 und von Reicher 1885 durchgeführten Untersuchungen bekannt, wie ich dies ja auch ausdrücklich hervorgehoben habe (diese Berichte 25, 1812 [1892]). Conrad und Brückner haben dieser Kenntniss etwas wesentlich Neues nicht hinzugefügt. Dass aber bei der Esterificirung einer cyclischen asymmetrischen Bicarbonsäure mit Chlorwasserstoff und Alkohol dasjenige Carboxyl zuerst esterificirt wird, welches bei der Verseifung des neutralen Esters zuerst verseift wird — diese neue Erscheinung ist von mir (1892) aufgefunden worden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2221.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 1227.

Das rohe Gemisch von  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  und  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Br})_2$  wird zunächst durch Einleiten von Kohlensäure von anhaftendem Bromwasserstoff befreit, sodann mit der auf das angewandte Brom berechneten Menge Phtalimidkalium innig gemengt und im Oelbade auf  $180\text{--}200^\circ$  erhitzt. Nach  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde färbt sich die Schmelze gelb; vollständiges Erstarren einer herausgenommenen Probe zeigt das Ende der Reaction an. Die Masse wird nun mit Wasser ausgekocht, mit kalter verdünnter Natronlauge gewaschen und getrocknet. Darnach zieht man das Product 3—4 Mal mit kaltem Schwefelkohlenstoff aus, der nur die Monophtalimidverbindung aufnimmt. Beim langsamen Verdunsten der filtrirten Lösung scheiden sich grosse rhombische, bernsteingelbe Krystalle ab, die leicht in Alkohol und Eisessig löslich sind und bei  $117^\circ$  schmelzen. Sie bestehen den Analysen zufolge aus

*p*-Xylylphtalimid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{N} : (\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2)$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ .

Procente: C 76.49, H 5.18, N 5.58.

Gef. » » 76.54, » 5.29, » 5.73.

Die eingangs ausgesprochene Absicht sollte in der Weise verwirklicht werden, dass man in das genannte Imid eine Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Phtalimidgruppe einführte; aus dem Product sollte durch Spaltung mit Salzsäure *o*-Nitro-*p*-xylylamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2 \text{NO}_2$  hervorgehen und dieses analog dem *o*-Nitrobenzylamin<sup>1)</sup> zu Chinazolinen umgesetzt werden. Es gelang mir jedoch nicht, in die Phtalimidverbindung lediglich eine Nitrogruppe einzuführen: trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen erhielt ich stets Gemische von Mono- und Dinitroxylylphtalimid, die sich nicht trennen liessen. Ich versuchte deshalb zunächst das Amin aus der Phtalylverbindung abzuspalten, und alsdann dessen Acetyl- oder Benzoylderivat zu nitriren.

Wird *p*-Xylylphtalimid mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, so tritt bald vollständige Lösung ein; nach etwa 10 Minuten ist die Reaction beendet. Dampft man nun die klare Flüssigkeit ziemlich stark ein und verdünnt mit viel Wasser, so wird durch Zusatz von Salzsäure ein grauweisses Pulver ausgefällt, das, aus Alkohol umkrystallisirt, sich bei  $147^\circ$  zersetzt. Eine Stickstoffbestimmung deutete auf die erwartete

<sup>1)</sup> Gabriel und Jansen, diese Berichte 23, 2807; 24, 3091; C. Wolff, ebend. 25, 3030.

*p*-Xylylphtalaminsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3)$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ .

Procente: N 5.20.

Gef. » » 5.15.

Ihr Silber-salz wird erhalten, indem man die Säure in concentrirtem Ammoniak löst, das überschüssige Ammoniak über Schwefelsäure abdunstet und zur verdünnten Lösung Silbernitrat zusetzt. Das sich ausscheidende weissliche Salz bräunt sich beim Erhitzen und zersetzt sich bei ca.  $190^\circ$ , ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{NO}_3\text{Ag}$ .

Procente: Ag 28.72.

Gef. » » 28.66.

*p*-Xylylamin,  $\text{NH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ .

Da entgegen den bisherigen Erfahrungen die genannte Phtalaminsäure sich gegen kochende Salzsäure ebenso beständig zeigte, wie die Phtalimidverbindung, so führt man die letztere zweckmässig direct durch Phtalsäureabspaltung in das Amin über. 5 g Xylylphtalimid werden zu diesem Zweck mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm rauchender Salzsäure 2—3 Stunden im Einschliessrohr auf  $150$ — $160^\circ$  erhitzt. Den Inhalt des Rohres verdünnt man mit viel Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Phtalsäure ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. Zur Entfernung der letzten Spuren von Phtalsäure wird der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt und wieder zur Trockne verdampft. Die Ausbeute an salzsaurem *p*-Xylylamin ist quantitativ.

Dieser Körper ist bereits wiederholt dargestellt worden: zuerst von Paternò und Spica <sup>1)</sup>, welche das Chlorhydrat und Platin-Doppelsalz, dann von Bamberger und Lodter <sup>2)</sup>, welche die freie Base beschrieben haben; genauer untersucht wurde das Amin von Kröber <sup>3)</sup>.—Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte einiger Derivate habe ich Abweichungen von den Kröber'schen Angaben beobachtet, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

<i>p</i> -Xylylamin:	Lustig	Kröber
Pikrat	$204^\circ$	$194$ — $199^\circ$
Acetyl-Verbindung	$107$ — $108^\circ$	$106.5^\circ$
Benzoyl-Verbindung	$137^\circ$	$125^\circ$

Für den beabsichtigten Nitrirungs-Versuch wurde die Benzoyl-Verbindung wegen der wesentlich besseren — fast quantitativen — Ausbeuten der Acetyl-Verbindung vorgezogen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 441.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 1710.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1030.

Nitro-*p*-Xylylamin.

Man nitriert das Benzoyl-*p*-Xylylamin vom Schmp. 137° am besten in der Weise, dass man es unter gelinder Kühlung in concentrirter Schwefelsäure löst und eine Lösung der berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure eingiesst. Die Mischung wird in Eiswasser getropft, wobei sich ein weisser, zäher, alsbald erstarrender Körper ausscheidet. Diesen erhält man aus Alkohol oder Eisessig in Nadeln vom Schmp. 145—147°. Es ist das erwartete

Nitro-*p*-Xylylbenzamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2\text{NH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ .

Procente: C 66.67, H 5.19, N 10.37.

Gef. » » 66.36, » 5.16, » 10.49.

Dass die Nitrogruppe im Xylylkern und nicht im Benzoylrest haftet, zeigte sich, als der Körper durch zweistündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 150—160° gespalten wurde; der Röhreninhalt enthielt ausser Benzoëssäure ein Chlorhydrat, das aus Alkohol oder concentrirter Salzsäure in Nadeln vom Schmp. 213—214° krystallisirte und auf Grund der Analysen der beiden folgenden Salze salzsaures Nitro-*p*-xylylamin darstellt.

Auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates fällt das Platindoppelsalz,  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_8 \cdot \text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , als orangefelbes Krystallpulver aus, das sich bei 231° zersetzt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 26.58.

Gef. » » 26.44.

Das Pikrat,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_8 \cdot \text{NH}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)$ , krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen, hellgelben Nadeln, die bei 211° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_9$ .

Procente: C 42.53, H 3.30, N 17.72.

Gef. » » 42.34, » 3.32, » 17.45, 17.62.

Amido-*p*-Xylylamin.

Die Reduction des Nitroxylbenzamids führte ich nach der Vorschrift aus, die Gabriel und Jansen<sup>1)</sup> beim Nitrobenzylbenzamid befolgt haben. 5 g der Benzoylverbindung werden in 50 ccm 96 pCt. Alkohol gelöst, und zu der nur noch lauwarmen Lösung 50 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 zugesetzt, worauf der grössere Theil der Substanz sich in fein vertheilten Krystallen wieder abscheidet. Darauf werden Zinkschnitzel eingetragen und das Ganze über Nacht bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die resultirende, klare, schwach gefärbte Lösung wird von dem überschüssigen Zink abge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 2807.

gossen, mit 150 ccm Wasser verdünnt, und eine durch basische Zinksalze hervorgerufene Trübung durch wenige ccm Salzsäure fast ganz zum Verschwinden gebracht. Hierauf schüttelt man die Flüssigkeit mit viel Natronlauge, bis zur Wiederlösung des Zinkoxyds. Die Emulsion wird mit Aether ausgezogen, welcher beim Verdunsten einen dicken, schwach grünlich gefärbten Syrup zurücklässt, der beim Reiben zu einer strahligen Krystallmasse erstarrt. Die Ausbeute an Rohproduct betrug ca. 4 g. Der Körper ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und wird am besten aus Benzol oder sehr viel Wasser umkrystallisirt. Er bildet weisse Nadeln, schmilzt bei 113 bis 115° zu einer blasigen Masse und besteht den Analysen zufolge aus

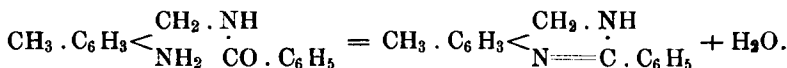
Amido-*p*-xylylbenzamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{NH}(\text{CO}\text{C}_6\text{H}_5)$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ .

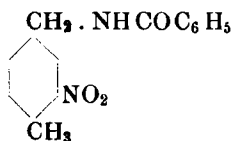
Procente: C 75.00, H 6.67, N 11.67.

Gef. » » 74.65, » 6.75, » 11.87.

Befanden sich in diesem Körper die Amido- resp. Benzamido-Gruppen in *o*-Stellung zu einander, so war es wahrscheinlich, dass eine Anhydrisirung unter Bildung eines Dihydrochinazolin-Derivats sich bewerkstelligen lassen werde, im Sinne der Gleichung:

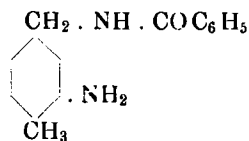


Eine Wasserabspaltung war jedoch weder durch Erhitzen des Körpers auf 300° noch durch Destillation zu erreichen. Da analoge Verbindungen, deren Amido-Gruppen in *o*-Stellung zu einander stehen, unter denselben Bedingungen in Chinazoline oder Dihydrochinazoline übergehen<sup>1)</sup>, so darf geschlossen werden, dass die beiden genannten Gruppen nicht die *o*-Stellung zu einander einnehmen; somit bleibt für sie, da der Körper durch Nitrirung des *p*-Xylylbenzamids entstanden ist, nur die *m*-Stellung übrig; man hat also



Schmp. 145—147°

*m*-Nitro-*p*-xylylbenzamid



Schmp. 113—114°

*m*-Amido-*p*-xylylbenzamid

Das Chlorhydrat des *m*-Amido-*p*-xylylbenzamids krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in schönen, silberglänzenden Nadeln, die sich bei ca. 230° bräunen und bei ca. 237° unter Zersetzung schmelzen.

<sup>1)</sup> Gabriel und Janson, diese Berichte 23, 2808, 24, 3991; Wolff, diese Berichte 25, 3030.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{17}N_2OCl$ .

Procente: Cl 12.84.

Gef. » » 12.54.

Platinchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des Chlorhydrats nur eine Trübung.

Das Pikrat,  $C_{15}H_{16}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ , krystallisirt aus heissem Wasser in hellgelben Nadeln, die zu kugelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Es schmilzt unter starker Bräunung bei  $170-171^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{19}N_5O_8$ .

Procente: C 53.73, H 4.05, N 14.93.

Gef. » » 53.58, » 4.36, » 14.98.

Auf Zusatz von Kaliumbichromat-Lösung zur kalten wässrigen Lösung des Chlorhydrats fällt das Chromat,  $(C_{15}H_{16}N_2O)_2H_2Cr_2O_7$ , in gelbrothen Nadeln aus, die bei  $80^\circ$ , allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{30}H_{34}N_4O_9Cr_2$ .

Procente: Cr 14.86.

Gef. » » 14.35.

Um die Benzoyl-Gruppe abzuspalten, wurden 2 g der Base mit 20 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden lang auf  $150^\circ$  erhitzt. Die mit viel Wasser verdünnte und von der ausgeschiedenen Benzoësäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und das zurückbleibende Chlorhydrat aus hinreichend verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet feine farblose Nadeln, die sich bei ca.  $260^\circ$  bräunen und bei  $285^\circ$  unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Der Körper ist das erwartete

*m*-Amido-*p*-Xylylaminchlorhydrat,

$CH_3 \cdot C_6H_3(CH_2NH_2 \cdot HCl)(NH_2 \cdot HCl)$ .

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}N_2Cl_2$ .

Procente: Cl 33.97.

Gef. » » 33.84.

Das Pikrat bildet lange hellgelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei  $285^\circ$  schmelzen. Wässriges Platinchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des Chlorhydrats keinen Niederschlag.

Nachdem das Gemisch der Mono- und Diphtalimidverbindung, wie oben (S. 2987) beschrieben, mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen ist, wird der Rückstand durch Auskochen mit Alkohol gereinigt. Es verbleibt ein in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig ganz unlösliches Pulver, das aus heissem Nitrobenzol in sehr feinen weissen bis gelben Nadelchen krystallisirt. Der Körper schmilzt bei  $279-280^\circ$  und ist das erwartete

*p*-Xylylendiphtalimid,  $C_6H_4(CH_2N \cdot C_8H_4O_2)_2$ .Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{16}N_2O_4$ .

Procente: C 72.73, H 4.04, N 7.07.

Gef. » » 72.70, » 4.24, » 7.38.

Die *p*-Xylylendiphtalaminsäure  $C_6H_4(CH_2NHCOC_6H_4CO_2H)_2$  wird analog der oben beschriebenen Monaminsäure erhalten; sie ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und bildet, aus ihrer Lösung in Alkali durch Salzsäure gefällt, ein grauweisses Pulver von der Formel  $C_6H_4(CH_2NHC_8H_5O_3)_2$ . Bei  $279^\circ$ , dem Schmelzpunkt des Xylylendiphtalimids, spaltet die Säure Wasser ab unter Rückbildung jenes Körpers.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}N_2O_6$ .

Procente: N 6.48.

Gef. » » 6.74.

Das Silbersalz wird gleichfalls analog dem der Monaminsäure erhalten, nur muss die Fällung in der Hitze vorgenommen werden. Das Salz bräunt sich beim Erhitzen und schäumt bei  $266^\circ$  auf.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{18}N_2O_6Ag_2$ .

Procente: Ag 33.44.

Gef. » » 33.35.

Zur Bereitung von Nitro-*p*-Xylylendiphtalimid werden 3 g der Diphtalimidverbindung unter Eiskühlung in 15 ccm rauchende Salpetersäure langsam eingetragen, die Flüssigkeit in die fünffache Menge Eiswasser gegossen und das in feinen weissen Flocken ausgeschiedene Product abfiltrirt. Der Körper krystallisirt aus Nitrobenzol in feinen weissen Nadeln vom Schmp.  $253-255^\circ$  und ist das erwartete

Nitro-*p*-Xylylendiphtalimid  $NO_2 \cdot C_6H_3(CH_2N \cdot C_8H_4O_2)_2$ .

Die Ausbeute beträgt etwa 85 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{15}N_3O_6$ .

Procente: C 65.31, H 3.40, N 9.52.

Gef. » » 65.69, » 3.52, » 9.80.

*p*-Xylylen-Diamin,  $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$ .

5 g Xylylen-Diphtalimid wurden mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden lang auf  $150-160^\circ$  erhitzt, die Flüssigkeit mit viel kaltem Wasser verdünnt, die ausgeschiedene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Das so erhaltene Chlorhydrat gewinnt man durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln. Es besitzt die Formel  $C_6H_4(CH_2NH_2HCl)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  und wird bei  $140^\circ$  wasserfrei.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{17}N_2Cl_2O_{1\frac{1}{2}}$ .Procente: Cl 30.08, N 11.87,  $H_2O$  11.44.

Gef. » » 29.81, » 12.04, » 11.46.

Platinchlorid fällt aus der wässrigen Lösung das Chloroplatinat,  $C_6H_4(CH_2NH_2HCl)_2PtCl_4$ , das sich bei ca.  $250^\circ$  zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{14}N_2PtCl_6$ .

Procente: Pt 36.07.

Gef. • » 35.86.

Das Pikrat,  $C_6H_4(CH_2NH_2 \cdot C_6H_3N_3O_7)_2$ , krystallisirt in langen, prachtvoll orangefarbigen Nadeln, die sich bei  $232^\circ$  zersetzen.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{18}N_8O_{14}$ .

Procente: C 40.40, H 3.03, N 18.85.

Gef. • » 40.35, » 3.38, » 18.55.

Zur Darstellung der Acetylverbindung wurden 2 g salzsaures Salz mit 3 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von kaltem Wasser schied sich ein feines Pulver aus, das aus Alkohol in Nadeln vom Schmp.  $194^\circ$  krystallisirte. Wegen Materialmangels konnte nur eine Stickstoffbestimmung gemacht werden, der zufolge ein Tetracetylderivat  $C_6H_4(CH_2N(COCH_3)_2)_2$  vorliegt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{10}N_2(C_2H_3O)_4$  Procente: N 12.73.

» »  $C_8H_8N_2(C_2H_3O)_4$  » » 9.21.

Gef. » » 9.24.

Die Dibenzoylverbindung der Base  $C_3H_{10}N_2(C_7H_5O)_2$  wird in üblicher Weise aus dem Chlorhydrat, Benzoylchlorid und Natronlauge erhalten, ist in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich und krystallisirt in Nadeln, die bei  $193-194^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{22}H_{20}N_2O_2$ .

Procente: C 76.74, H 5.81, N 8.14.

Gef. » » 76.34, » 5.91, » 7.91.

#### Nitro-*p*-Xylylendiamin.

Man erhitzt 3 g Nitro-Xylylendiphtalimid (s. oben) mit 3 ccm Eisessig und 3 ccm rauchender Salzsäure  $2\frac{1}{2}$  Stunden im Rohr auf  $160^\circ$ . Der Rohrinhalt wird mit viel kaltem Wasser verdünnt, die Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Das resultirende Chlorhydrat  $NO_2C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot 2HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$  krystallisirt aus verdünntem Alkohol in derben, farblosen Octaëdern, die treppenförmig angeordnet sind. Bei langsamem Erhitzen schäumt der Körper erst bei  $258^\circ$  auf, zersetzt sich aber bei längerem Erwärmen bereits bei  $160^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_8H_{16}N_3Cl_2O_3\frac{1}{2}$ .

Procente: N 14.95, Cl 25.27.

Gef. » » 14.98, » 25.51.

Eine directe Wasserbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da der Körper selbst in der Nähe seiner Zersetzungstemperatur sein Krystallwasser noch nicht völlig abgegeben hatte.



Das Chloroplatinat,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , zer-  
setzt sich bei  $295^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 33.33.

Gef. » » 33.21.

Das Pikrat,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)_2$ , krystallisirt aus  
heissem Wasser in kurzen, dicken, hellgelben Säulen. Das Salz  
schäumt bei  $237^\circ$  lebhaft auf.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_9\text{O}_{16}$ .

Procente: N 19.72.

Gef. » » 19.77.

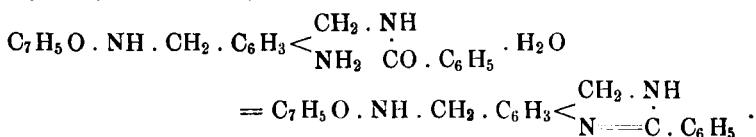
Nitro-*p*-Xylylendibenzamid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  
wird wie üblich aus der Nitrobase durch Benzoyliren erhalten. Es  
ist in Alkohol, Chloroform und Benzol nur wenig löslich und krystal-  
lisirt in feinen weissen Nadeln, die bei  $210.5\text{--}211^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 67.87, H 4.88, N 10.80.

Gef. » » 67.69, » 5.09, » 11.11.

Da dieser Körper die Nitrogruppe zu einer der beiden Nitramido-  
gruppen in *o*-Stellung enthält, so wird er bei der Reduction ein  
*o*-Amido-*p*-Xylylendibenzamid liefern, welches sich durch Wasser-  
abspaltung in ein Dihydrochinazolinderivat überführen lassen sollte:



Dieser Versuch konnte wegen Materialmangels nicht mehr vor-  
genommen werden.

### 581. E. Knoevenagel und W. Renner: Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzalacetessigester.

(Eingegangen am 27. November.)

Die in dem letzten Hefte der Berichte S. 2731 von R. Schiff  
veröffentlichte Abhandlung über »Darstellung des Oxims des Acet-  
essigesters und davon sich ableitender Verbindungen«, veranlasst uns  
zur Mittheilung der folgenden Versuche, welche unter anderen zu dem  
von Schiff beschriebenen »Benzylidenketomethylisoxazolone« führten.  
Der Weg, auf welchem wir zu der Verbindung gelangten, weicht in-  
dessen ab von demjenigen, welchen Schiff beschrieb, so dass die  
beiderseitigen Versuche sich in gewisser Weise ergänzen.