

10. C. Paal und H. Sprenger: Ueber *p*-Nitrobenzylbasen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Januar.)

Während in den letzten Jahren zahlreiche Derivate des *o*-Nitro- und *o*-Amido-Benzylamins dargestellt wurden, welche fast ausschliesslich als Ausgangsmaterialien zur Synthese ringförmiger Verbindungen dienten, sind die entsprechenden Abkömmlinge der *p*-Reihe noch wenig bekannt. Strakosch¹⁾ studirte zuerst die Einwirkung des *p*-Nitrobenzylchlorids auf Ammoniak und Anilin und gelangte so zum Di- und Tri-*p*-nitrobenzylamin und zum *p*-Nitrobenzylanilin. Durch Reduction des letzteren mit Schwefelammon erhielt er eine bei 88° schmelzende Base, welche ein in Alkohol leicht lösliches Chlorhydrat lieferte und die er für *p*-Amidobenzylanilin ansah. Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften der Base weisen jedoch darauf hin, dass in ihr nicht die *p*- sondern die *o*-Verbindung vorliegt, die ihre Entstehung einer Verunreinigung des *p*-Nitrobenzylchlorids mit dem *o*-Chlorid verdankt.

Auf dem von Strakosch eingeschlagenen Wege wurden von Lellmann und Nelson Mayer²⁾ *p*-Nitrobenzyl-*o*- und *p*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin und Bis-*p*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin dargestellt. Gelegentlich dieser Untersuchung stellten die genannten Chemiker fest, dass bei Einwirkung von *o*- und *p*-Nitrobenzylchlorid auf *o*-Toluidin nur die mononitrobenzylirte Base entsteht, während die Bis-Verbindung gar nicht oder nur in ganz geringer Menge gebildet wird.

Ueber die Reduction der *p*-Nitrobenzylbasen³⁾ finden sich nur in der Patentliteratur einige Angaben, denen zufolge diejenigen *p*-Amidobenzylaniline, deren *p*-Stelle im Anilinrest nicht substituiert ist, beim Erhitzen mit Salzsäure in *p*-Diamidodiphenylmethane umgelagert werden⁴⁾.

Es schien uns von Interesse, diese Reactionen genauer zu verfolgen und auch die noch ganz unbekanntenen *p*-nitrobenzylirten aliphatischen Amine und deren Reductionsproducte in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Wir berichten vorläufig über Darstellung und Eigenschaften einer Reihe von aliphatischen *p*-Nitrobenzylbasen und über die Darstellung des *p*-Amidobenzylanilins, da aus äusseren Gründen eine gemeinsame Fortführung der Untersuchung nicht möglich ist.

Die Einwirkung des *p*-Nitrobenzylchlorides auf primäre aliphatische Amine geht in concentrirter, alkoholischer Lösung glatt vor

¹⁾ Diese Berichte 6, 1056 u. f. ²⁾ Diese Berichte 25, 3581.

³⁾ Diese Berichte 24, Ref. 684, D. R.-P. No. 56908.

⁴⁾ Diese Berichte 24, Ref. 504, D. R.-P. No. 55848.

sich, wobei jedoch nicht nur die betreffende secundäre, sondern stets auch die tertiäre Base entsteht. Während beim Anilin und den höher molekularen aliphatischen Aminen als Hauptproduct die secundäre Base gebildet wird, tritt dieser Vorgang mit abnehmendem Molekulargewicht der Amine mehr und mehr zurück, bis schliesslich beim Methylamin sich als Hauptproduct das tertiäre Bis-*p*-Nitrobenzylmethylamin bemerklich macht. Die secundären aliphatischen *p*-Nitrobenzylamine konnten in freiem Zustande nur in Form dickflüssiger, gelblicher Oele erhalten werden, welche beständige, gut krystallisierende Salze liefern. Die entsprechenden tertiären Amine krystallisieren sämmtlich gut und zeigen nur ganz schwache basische Eigenschaften. Sie lösen sich zwar in concentrirten Mineralsäuren, durch Wasser werden aber die Salze vollständig in ihre Componenten zerlegt. Auf Grund ihrer verschiedenen Basicität bietet die Trennung der secundären von den gleichzeitig auftretenden tertiären Basen keine Schwierigkeiten.

p-Nitrobenzylchlorid und Methylamin.

p-Nitrobenzylmethylamin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$.

Zur Darstellung des Mono- und Bis-*p*-Nitrobenzylmethylamins wurde die alkoholische Lösung des *p*-Nitrobenzylchlorides (1 Mol.) mit 33-procentiger Methylaminlösung (2 Mol.) im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden auf 110–120° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich reichliche Mengen der Bis-Verbindung (s. u.) in langen, orange gefärbten Nadeln abgeschieden, welche von der Lösung durch scharfes Absaugen getrennt wurden. Das Filtrat wurde zur Wiedergewinnung des unangegriffenen Methylamins zur Hälfte auf dem Wasserbade abdestillirt, und das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Der mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuerte Destillationsrückstand lieferte noch etwas Bis-Verbindung. Dem Filtrat wurde das *p*-Nitrobenzylmethylamin nach Zusatz von Natronlauge durch Ausschütteln mit Aether entzogen und nach dem Trocknen und Abdestilliren des Lösungsmittels als gelbes, dickflüssiges Oel gewonnen, das leicht von den meisten organischen Lösungsmitteln aufgenommen wird, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die Ausbeute an secundärer Base ist bei Anwendung obiger Mengenverhältnisse nur gering. Als Hauptproduct entsteht die Bis-Verbindung. Bei Einwirkung von 9 g *p*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) auf die 2 Mol. entsprechende Menge Methylamin wurde nur etwas über 1 g secundäre Base und 8.5 g der tertiären Verbindung erhalten.

Durch Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Methylamin lässt sich jedoch die Ausbeute an *p*-Nitrobenzylmethylamin erheblich steigern. So können z. B. bei Anwendung von 6 g Chlorid auf 10 g der 33-procentigen Methylaminlösung (1 Mol. : 3 Mol.) 4.8 g Mono- und

2 g. Bis-Verbindung in reinem Zustande isolirt werden. Das *p*-Nitrobenzylmethylamin liefert gut krystallisirende Salze, von denen folgende dargestellt wurden:

Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$. Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure und hierauf mit Aether, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus Nadeln bestehenden Krystallbrei. Bei langsamer Krystallisation aus Alkohol wurde das Salz in prächtigen, bei 219° schmelzenden, langen, farblosen Nadeln oder Spiessen erhalten, die sich in Wasser leicht lösen. Die Ausbeute ist quantitativ.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$.

Procente: C 47.41, H 5.43, N 13.83, HCl 18.02.

Gef. » » 47.65, » 5.88, » 14.05, » 18.10.

Platindoppelsalz, $(C_8H_{10}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Chlorhydrat und Platinchlorid krystallinisch ab. Zusatz von Aether vervollständigt die Fällung. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Doppelsalz in kleinen, bei 220° schmelzenden, gelbrothen Täfelchen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}N_4O_4PtCl_6$.

Procente: Pt 26.28.

Gef. » » 26.55.

Oxalat, $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4$. Das Salz ist in kaltem Alkohol nur wenig löslich; es krystallisirt daher aus, wenn die alkoholische Lösung der Nitrobenzylbase in überschüssige alkoholische Oxalsäurelösung eingetragen wird. Das Oxalat ist leicht löslich in heissem Wasser, weniger in verdünntem Alkohol, aus welchem es in Gestalt weisser Nadeln vom Schmp. 188° erhalten wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_6$.

Procente: N 10.94.

Gef. » » 11.24.

Bis-*p*-Nitrobenzylmethylamin, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$.

Die Darstellung desselben wurde schon erwähnt. Die Substanz ist leicht in heissem, mässig in kaltem Alkohol löslich und krystallisirt daraus in prächtigen, gelben, bei 104° schmelzenden langen Nadeln, welche Mineralsäuren gegenüber nur schwache Basicität zeigen.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{15}N_3O_4$.

Procente: C 59.80, H 4.98, N 13.95.

Gef. » » 60.28, » 5.35, » 14.49.

p-Nitrobenzylchlorid und Aethylamin.

p-Nitrobenzyläthylamin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$.

Bei Einwirkung des *p*-Nitrobenzylchlorides auf Aethylamin entsteht ebenfalls in überwiegender Menge die Bis-Verbindung, selbst wenn ein erheblicher Ueberschuss der Base zur Anwendung kommt.

Letztere wurde in 33-procentiger Lösung mit der alkoholischen Lösung des Chlorides im zugeschmolzenen Rohr $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden auf 110 — 120° erhitzt. Nach vollendeter Reaction bestand der Röhreninhalt aus zwei Schichten, einem schweren, dunkelrothen Oel und der darüber stehenden, heller gefärbten, wässrig-alkoholischen Lösung. Nach dem Abdestilliren der nicht in Reaction getretenen Base und eines Theiles des Alkohols wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetat und Essigsäure versetzt und die nicht in Lösung gegangene tertiäre Base mit Aether extrahirt. Aus der essigsäuren Lösung gewannen wir das *p*-Nitrobenzyläthylamin nach Zusatz von Natronlauge durch Ausschütteln mit Aether. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieb die secundäre Base als gelbes, dickes Oel, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war und sich mit den meisten organischen Lösungsmitteln, Lignoïn ausgenommen, in jedem Verhältnisse mischbar erwies. Bei Anwendung von 1 Mol. Chlorid auf 3 Mol. Aethylamin wurden 30 pCt. der theoretisch geforderten Menge an secundärer und 60 pCt. an tertiärer Base (s. u.) gewonnen.

Das Chlorhydrat, $C_9H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$, fällt auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur alkoholisch-ätherischen Lösung der Base in weissen Nadeln aus, welche sich nur wenig in Alkohol, leicht in Wasser lösen. Aus verdünntem Alkohol wurde das Salz in langen, farblosen Spiessen vom Schmp. 226° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$.

Procente: C 49.88, H 6.00, N 12.93, Cl 16.85.

Gef. » » 50.43, » 6.53, » 13.18, » 16.94.

Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, wurde wie dasjenige der Methylaminbase dargestellt. Glänzende, rothgelbe, kleine Krystalle aus verdünntem Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{24}N_4O_4PtCl_4$.

Procente: Pt 25.32.

Gef. » » 25.15.

Oxalat, $C_9H_{12}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4$. Das in kaltem Alkohol schwerlösliche Salz scheidet sich beim Eintragen der alkoholischen Lösung der Base in alkoholische Oxalsäurelösung, diese im Ueberschuss, als weisses Krystallpulver ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in schönen, weissen, bei 207° schmelzenden, wasserlöslichen Tafeln.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_6$.

Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.43.

Bis-*p*-Nitrobenzyläthylamin, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_2H_5$, wird bei Einwirkung des Chlorides auf Aethylamin (s. o.) als schweres, rothes Oel erhalten, welches mit Aether extrahirt wurde. Bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels scheidet sich die Verbindung in grossen, durchsichtigen, orangerothen, rhomboëderähnlichen Kry-

stallen ab. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in gelben Tafeln vom Schmp. 68° , die nur schwache Basicität besitzen, sich zwar in Mineralsäuren lösen, beim Verdünnen mit Wasser aber unverändert ausgeschieden werden.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{17}N_3O_4$.

Procente: C 60.95, H 5.43, N 13.33,

Gef. « « 60.86, « 5.85, « 13.81.

p-Nitrobenzylchlorid und Propylamin.

p-Nitrobenzylpropylamin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_3H_7$.

Die Einwirkung des Chlorides auf die Base vollzog sich in der schon angegebenen Weise, ebenso die Trennung und Reindarstellung der secundären und tertiären Base, welch' letztere sich wie die entsprechende Aethylaminverbindung in der Reactionsflüssigkeit als rothes Oel vorfand.

Das *p*-Nitrobenzylpropylamin erhielten wir als nicht krystallisirbares, schwer bewegliches, gelbes Oel, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute betrug ungefähr 30 pCt. der theoretischen Menge (1 Mol. Chlorid auf 2 Mol. Propylamin).

Chlorhydrat $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 225° .

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$.

Procente: C 52.06, H 6.51, N 12.14, HCl 15.84,

Gef. « « 52.30, « 6.85, « 12.11, « 16.43.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Feine gelbe, bei 177° schmelzende Nadeln aus verd. Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{30}N_4O_4PtCl_6$.

Procente: Pt 24.44,

Gef. « « 24.59.

Oxalat, $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4$, wurde durch Vermischen der Componenten in alkoholischer Lösung dargestellt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Salz in weissen, glänzenden, bei 228° schmelzenden Blättchen, die sich schwer in Alkohol, leicht in heissem Wasser lösen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_6$.

Procente: N 9.86,

Gef. « « 10.00.

Bis-*p*-Nitrobenzylpropylamin, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_3H_7$.

Aus ätherischer Lösung krystallisirt die zuerst ölig abgeschiedene Verbindung in rothen Krystallkrusten, die durch Aufstreichen auf porösen Thon von flüssigen Beimengungen befreit werden. Aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, bekamen wir die Substanz in schwach bräunlich gelb gefärbten, tafelförmig geschichteten, derben

Nadeln vom Schmp. 77° . Die Ausbeute betrug annähernd 50 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{19}N_3O_4$.

Procente: C 62.01, H 5.77, N 12.76,
Gef. « 62.02, « 6.20, « 12.77.

p-Nitrobenzylchlorid und *i*-Amylamin.

p-Nitrobenzyl-*i*-amylamin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NHC_3H_7$.

p-Nitrobenzylchlorid wurde in wenig Alkohol gelöst (1 Th.) und dazu *i*-Amylamin (2 Th. = 2 Mol.) gegeben und die Lösung 6–7 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Umsetzung beendet. Die Reactionflüssigkeit wird dann auf dem Wasserbade im luftverdünnten Raum destillirt, und so das Lösungsmittel und unangegriffenes Amylamin entfernt. Der Rückstand enthält als Hauptproduct *p*-Nitrobenzylamylamin neben der tertiären Base und etwas salzsaurem Amylamin. Zur Beseitigung der Bis-Verbindung (s. u.) behandelt man die Masse mit sehr verdünnter Salzsäure, von welcher sie nicht gelöst wird. Die im sauren Filtrat enthaltene secundäre Base schüttelt man nach Zusatz von Natronlauge mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung, destillirt den Aether ab und erhitzt den Rückstand kurze Zeit in vacuo auf $70-80^{\circ}$, wodurch man die Base von den letzten Resten anhängenden Amylamins befreit. Zur Reinigung wurde die Nitrobenzylbase in das Chlorhydrat übergeführt. Es gelang jedoch nicht, die Base, auch aus ganz reinem Salz, in krystallisirtem Zustand zu gewinnen. Wir bekamen sie stets in Form eines dicklichen, gelben Oels. Die Ausbeute betrug über 60 pCt. der theoretischen Menge.

Das Chlorhydrat, $C_{12}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl$, fällt auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur alkoholisch-ätherischen Lösung der Base krystallinisch aus. Von kaltem Alkohol wird es nur wenig gelöst. Aus Alkohol-Aether krystallisirt das Salz in grossen, farblosen, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 204° .

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl$.

Procente: C 55.72, H 7.35, N 10.83, HCl 14.12.
Gef. » 56.03, » 7.57, » 10.79, » 14.09.

Das Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{18}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, wurde wie die schon erwähnten Doppelsalze dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in orange gefärbten, bei 206° schmelzenden Tafeln.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{36}N_4O_4PtCl_6$.

Procente: Pt 22.83.
Gef. » » 22.75.

Das Oxalat, $C_{12}H_{18}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4$, fällt beim Vermischen der Componenten in alkoholischer Lösung krystallinisch aus. Schwer in absolutem Alkohol, leicht in Wasser löslich; krystallisirt aus ver-

dünntem Alkohol in glänzenden, weissen, bei 223° schmelzenden Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O_6$.

Procente: C 53.85, H 6.41, N 8.97.

Gef. » » 54.07, » 6.81, » 9.31.

Pikrat, $C_{12}H_{18}N_2O_9 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, wurde wie das vorstehend erwähnte Salz dargestellt. Mässig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 144°.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{21}N_5O_9$.

Procente: C 47.89, H 4.65, N 15.66.

Gef. » » 47.76, » 5.02, » 15.52.

p-Amidobenzyl-*i*-amylamin, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$.

p-Nitrobenzylamylamin wurde bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub behandelt, wobei die ursprünglich gelbe Lösung nahezu farblos wurde. Die vom Zinkstaub befreite Flüssigkeit wurde vorsichtig mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und das Reductionsproduct mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen der Lösung und Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein gelbes, stark basisches, sehr leicht veränderliches Oel, welches auch in der Kälte nicht fest wurde. Eine Reinigung desselben durch Destillation erwies sich nicht ausführbar, da die Base selbst im Vacuum unter Abspaltung von Amylamin in eine amorphe Masse umgewandelt wird.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}N_2$.

Procente: C 75.00, H 10.41.

Gef. » » 74.46, » 9.61.

Das *p*-Amidobenzylamylamin oxydirt sich sehr rasch beim Liegen an der Luft. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit alkoholischer Salzsäure, so fällt ein intensiv gelb gefärbtes, anscheinend amorphes Chlorhydrat in Flocken aus, das sich ebenfalls als sehr leicht zersetzlich und hygroskopisch erwies. Das frisch bereitete Salz löst sich leicht in Wasser; bei längerem Aufbewahren verwandelt es sich in eine gelbe, wasserunlösliche Substanz.

Bis-*p*-Nitrobenzyl-*i*-amylamin, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 N \cdot C_5H_{11}$, bildet sich, wie schon erwähnt, als Nebenproduct bei der Darstellung der secundären Base. In fast quantitativer Ausbeute entsteht es, wenn man, die relativen Mengenverhältnisse ändernd, auf 2 Mol. *p*-Nitrobenzylchlorid etwas mehr als 1 Mol. Amylamin in siedender alkoholischer Lösung einige Stunden einwirken lässt. Nachdem der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, behandelt man den Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure, welcher die tertiäre Base ungelöst lässt. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol wurde die Ver-

bindung bei langsamer Ausscheidung in prächtigen gelben Prismen, aus absolutem Alkohol in flachen, orangeröthen Nadeln erhalten, welche bei 57° schmelzen und sich in den meisten organischen Lösungsmitteln ausser Ligroin leicht lösen. Die Substanz zeigt nur sehr schwache Basicität. Aus alkoholischer Lösung wird sie durch alkoholische Salzsäure und Aether nicht gefällt.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{23}N_3O_4$.

Procente: C 63.86, H 6.44, N 11.76.

Gef. » 63.82, » 6.54, » 11.88.

p-Nitrobenzylchlorid und Allylamin.

p-Nitrobenzylallylamin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_3H_5$,

wurde wie die entsprechende Amylbase dargestellt. Die Trennung von der als Nebenproduct auftretenden tertiären Base geschah ebenfalls in schon angegebener Weise. Das *p*-Nitrobenzylallylamin wurde als gelbes Oel erhalten. Ausbeute circa 60 pCt. der Theorie.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$, krystallisirt aus Alkohol-Aether in weissen flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 226° , leicht löslich im Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$.

Procente: C 52.51, H 5.69, N 12.25, HCl 15.97.

Gef. » 51.95, » 5.86, » 12.16, » 16.24.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, aus alkoholischer Lösung rothgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 174° .

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{26}N_4O_4PtCl_6$.

Procente: Pt 24.56.

Gef. » » 24.57.

Oxalat, $C_{10}H_{12}N_2O_2 \cdot C_2H_2O_4$, fällt beim Vermischen der Componenten in alkoholischer Lösung krystallinisch aus, schwer in absolutem Alkohol, leicht in Wasser löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisiren weisse, durchscheinende, bei 224° schmelzende Blättchen.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_6$.

Procente: N 9.92.

Gef. » » 10.01.

Pikrat, $C_{10}H_{12}N_2O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, gelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol, Schmp. 146° .

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}N_5O_9$.

Procente: N 16.63.

Gef. » » 16.69.

Durch Reduction des *p*-Nitrobenzylallylamins mit Zinkstaub und Essigsäure wurde die Amidobase als leicht veränderliches gelbes Oel erhalten, welches bei der Destillation Allylamin abspaltet.

Bis-*p*-Nitrobenzylallylamin, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_3H_5$, wurde als Nebenproduct bei der Darstellung der secundären Base gewonnen. Es löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen

Lösungsmitteln. Aus Ligroin, von welchem die Substanz auch in der Wärme nur wenig aufgenommen wird, krystallisirt sie in gelblichen, bei 46° schmelzenden Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{17}N_3O_4$.

Procente: N 12.84.

Gef. » » 12.96.

p-Nitrobenzylchlorid und Anilin.

p-Nitrobenzylanilin, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$,

wurde, wie schon erwähnt, von Strakosch (loc. cit.) durch Einwirkung von *p*-Nitrobenzylchlorid auf überschüssiges Anilin erhalten. Wir stellten die Verbindung durch sechsständiges, rückfliessendes Kochen von *p*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und Anilin (2 Mol.) in conc. alkoholischer Lösung dar. Nach beendigter Umsetzung wurde in Wasser gegossen, wobei sich das Reactionsproduct als rasch krystallinisch erstarrendes Oel abschied, welches sich als ein Gemisch zweier Verbindungen erwies, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol leicht von einander trennen liessen. Die in diesem Lösungsmittel leicht lösliche, in überwiegender Menge vorhandene Substanz war *p*-Nitrobenzylanilin, der schwerer lösliche Körper wurde als Bis-*p*-Nitrobenzylanilin (s. u.) erkannt. Erstere Verbindung krystallisirt aus verd. Alkohol in orangegefärbten Prismen vom Schmp. 72°. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2$

Procente: C 68.42, H 5.26, N 12.29,

Gef. » » 68.82, » 4.90, » 12.38.

Bis-*p*-Nitrobenzylanilin, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$.

Diese als Nebenproduct erhaltene Substanz unterscheidet sich durch ihre Schwerlöslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln von der vorstehend angeführten secundären Base.

Am leichtesten wird die Bis-Verbindung von heissem Eisessig aufgenommen, aus welchem sie beim Erkalten in grünlich gelben gerippten Tafeln vom Schmp. 169° krystallisirt. Sie besitzt keinerlei basische Eigenschaften.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3O_4$

Procente: C 66.12, H 4.68, N 11.57.

Gef. » » 66.38, » 5.10, » 11.55.

p-Amidobenzylanilin, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Die Reduction des *p*-Nitrobenzylanilins in alkoholischer Lösung mittels Zinn und Salzsäure führt zu einem Gemisch von Reductiionsproducten, aus welchem die in der Ueberschrift genannte Amidobase in reiner Form bis jetzt nicht isolirt werden konnte. In sehr guter

Ausbeute erhielten wir sie durch Reduction mit Eisenfeile und Essigsäure. Wir verfahren dabei genau nach einer kürzlich von A. Claus angegebenen Vorschrift.¹⁾ Die Base wurde aus der Reduktionsmasse mit Soda freigemacht und mit Aether extrahirt. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Lösungsmittels hinterblieb das *p*-Amidobenzylanilin als schwach gelb gefärbtes dickflüssiges Oel, das keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Durch Reduction der Nitroverbindung mit Aluminium-Amalgam in wässrig-alkoholischer Lösung lässt sich *p*-Amidobenzylanilin ebenfalls darstellen. Wir erhielten es auch nach diesem Verfahren als Oel, das aber nach längerem Stehen Krystalle in geringer Menge absetzte, welche sich in Aether, Alkohol, Benzol und verdünnten Mineralsäuren leicht lösten. Ihr Schmp. liegt bei 49—50°. Der Analyse zufolge ist die Substanz als *p*-Amidobenzylanilin anzusehen. Dass die Hauptmenge der Base flüssig bleibt, dürfte wohl auf die Anwesenheit einer schwer abtrennbaren Beimengung zurückzuführen sein. Eine Reinigung der öligen Base durch Destillation in vacuo gelingt nicht. Sie wird dabei fast quantitativ in Anilin und eine nicht flüchtige amorphe Substanz gespalten, die noch nicht näher untersucht wurde. Sie ist wahrscheinlich mit dem bei der Destillation des *p*-Amidobenzylamylamins erhaltenen Spaltungsproduct (s. o.) identisch.

Analyse der kryst. Base: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$.

Procente: C 78.78, H 7.07,
Gef. ◀ 79.03, ◀ 7.19.

In neuester Zeit wurde *p*-Amidobenzylanilin durch Condensation von Anilin und salzsaurem Anilin mit Formaldehyd dargestellt.²⁾ Auch die nach diesem Verfahren gewonnene Base konnte nur in öliger Form erhalten werden.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$, wurde aus der durch Reduction mit Eisenfeile erhaltenen Base dargestellt. Es fällt beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure als gelbe, körnige, amorphe Masse aus, die sich nur wenig in heissem Alkohol, leicht in Wasser löst.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$.

Procente: HCl 26.94,
Gef. ◀ 26.84, 26.12.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 53, 113.

²⁾ Chemiker-Zeitg. 1896, 668; D. R.-P. No. 87, 934. (Höchster Farbwerke) und diese Berichte 29, Ref. 746.