

Wenn auch die elektrolytischen Versuche an Platinelektroden zu keiner Trennung eines constant radioactiven Bestandtheiles geführt haben, so haben sie doch gezeigt, dass sich Lösungen von Thorium aus Thorianit wie aus anderen Mineralien bei der Elektrolyse wie verdünnte Lösungen des neuen stark radioactiven Elementes verhalten. Dieses scheint also auch in jenen in geringer Menge vorhanden zu sein und ihre Radioactivität zu verursachen. Daher wird auch durch meine Versuche der schon oben begründete Schluss gestützt, dass reines Thorium selbst nicht activ ist und seine Activität nur der Beimengung einer ihm chemisch ausserordentlich ähnlichen, stark activen Elementes verdankt.

Sir William Ramsay bin ich für sein stets liebenswürdiges Interesse und mannigfache Anregungen zu grösstem Danke verpflichtet.

#### 304. M. Busch und Arthur Rinck: Ueber die Producte der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Alkylidenbasen.

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

(Eingegangen am 20. April 1905.)

Im letzten Jahrgang dieser »Berichte« ist an dem Beispiel des Benzyliden-anilins bereits gezeigt worden<sup>1)</sup>, dass die Atomgruppierung .CH:N., wie wir sie in den Alkyliden- oder Schiff'schen Basen finden, Alkylmagnesiumhalogenid aufzunehmen vermag. Bei der Zerlegung der Additionsproducte mit Wasser resultiren dann secundäre Basen der Form .CHR.NH..

Inzwischen haben wir diese neue Verwendung der Organomagnesiumverbindungen zunächst in Bezug auf die Schiff'schen Basen etwas eingehender studirt und dabei constatiren können, dass die in Rede stehende Reaction hier durchweg recht glatt verläuft. Die resultirenden Verbindungen lassen sich auch als Dialkyl-alkylamino-methane,  $\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix} > \text{CH.NH.R}'''$  auffassen, wodurch ersichtlich, dass es auf dem bezeichneten Wege durch geeignete Wahl des Amins, des Aldehyds und des Alkylmagnesiumhalogenids möglich ist, Methylaminbasen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom innerhalb weiter Grenzen aufzubauen<sup>2)</sup>. Von den neuen secundären Basen beanspruchen die aus Arylaminen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 2691 [1904].

<sup>2)</sup> Das Studium des Gebiets nach dieser Richtung hin soll noch erfolgen.

hervorgehenden auch insofern ein gewisses Interesse, als diese sich meist ziemlich glatt im Sinne der Hofmann'schen Reaction:



in Amino-trialkylmethane umlagern lassen. So erhält man aus dem Diphenylanilidomethan

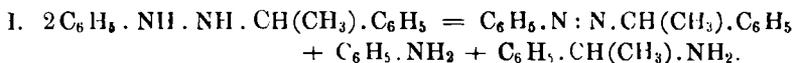


*p*-Amino-triphenylmethan, das bereits von O. Fischer<sup>1)</sup> wie von A. von Baeyer<sup>2)</sup> auf anderen Wegen gewonnen wurde. Aus benzylirtem Benzylanilin entsteht *p*-Amino-triphenyläthan u. s. w.

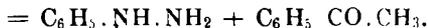


Ein Versuch mit Benzyliden-phenylhydrazin lehrte, dass Magnesiumhalogenalkyl sich auch an die Doppelbindung der Hydrazone anzulagern vermag; der Process verläuft allerdings keineswegs glatt, auch zerfällt das primäre Product der Reaction, in welchem man ein *C*-alkyirtes *symm.* Benzylphenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.NH.CHR.C}_6\text{H}_5$ , annehmen muss, ausserordentlich leicht. Wir haben den Versuch mit Benzylidenphenylhydrazin und Magnesiummethyljodid ausgeführt. Trotzdem wir in Rücksicht auf das im Hydrazon vorhandene Imidwasserstoffatom zwei Moleküle der Magnesiumverbindung zur Einwirkung brachten, entzog sich doch ein grosser Theil des Hydrazons der beabsichtigten Umwandlung; ausserdem konnten wir aus der Reactionsmasse neben Anilin noch Acetophenon isoliren.

Die Bildung des Ketons ist darauf zurückzuführen, dass das intermediär entstehende *symm.* *C*-Methylbenzylphenylhydrazin leicht der Dehydrirung anheimfällt und zwar ist, da Anilin bei der Reaction entsteht, anzunehmen, dass dieser Vorgang sich folgendermaassen abspielt:



Die Azoverbindung lagert sich alsdann zum Phenylhydrazon des Acetophenons um (II), worauf Letzteres unter dem Einfluss der zur Zersetzung der Magnesiumverbindung verwandten Salzsäure der hydrolytischen Spaltung anheimfällt (III):



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 206, 155 [1880].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 1623 [1890].

Merkwürdigerweise wird Benzyliden-methylphenylhydrazin,  $(C_6H_5)(CH_3)N:N:CH.C_6H_5$ , von Magnesiummethyljodid fast garnicht angegriffen; auch bei beträchtlichem Ueberschuss der Organomagnesiumverbindung erhielten wir den weitaus grössten Theil des Hydrazons unverändert zurück; ausserdem war Acetophenon in Spuren in der Reactionsmasse vorhanden.

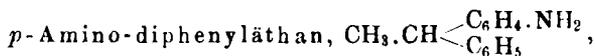
Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch Hydrobenzamide sich leicht mit Alkylmagnesiumhalogeniden vereinigen; es resultiren primäre und secundäre Benzylaminbasen, über welche in Kürze berichtet werden soll.

#### Experimentelles.

*C*-Methyl-benzylanilin,  $C_6H_5.NH.CH(CH_3).C_6H_5$   
( $\alpha$ -Anilido-äthylbenzol).

Darstellung und Eigenschaften dieser Base und ihrer Salze wurden bereits in unserer ersten Mittheilung angegeben. Obwohl die Base in Form ihrer Salze schon durch den Luftsauerstoff unter Bildung von Acetophenon zerlegt wird, so liessen sich doch die diesem Vorgange zu Grunde liegenden Prozesse, Oxydation zum Acetophenonanil,  $C_6H_5.N:C(CH_3).C_6H_5$ , und Spaltung desselben in Acetophenon und Anilin, praktisch einigermaassen glatt nicht durchführen. Arbeitet man hierbei in saurer Lösung -- als oxydirende Agentien wurden Eisenchlorid, Permanganat und Chromsäure angewandt --, so wird ein erheblicher Theil der Substanz verharzt. Oxydirt man dagegen die Base in Acetonlösung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat, so resultirt ein gelbliches, etwas nach Isonitril riechendes Oel, in welchem zweifellos das Acetophenon-anil,  $C_6H_5.N:C(CH_3).C_6H_5$ , enthalten ist; es löst sich in verdünnter Schwefelsäure und zerfällt hierbei schon in der Kälte zum Theil in Anilin und Acetophenon.

Die Umlagerung des Methylbenzylanilins zum



vollzieht sich bei sechsständigem Erhitzen des Chlorhydrats der secundären Base mit der äquimolekularen Menge salzsauren Anilins im Rohr bei 210–220°. Der braungelbe Rohrinhalt wurde durch siedendes Wasser in Lösung gebracht, Anilin nach Uebersättigen mit Natronlauge durch Wasserdampf abgeblasen und die rückständige Base mit Aether aufgenommen. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein bräunliches Oel, das nicht fest wurde. Zur Reinigung der Verbindung fanden wir besonders geeignet das Sulfat, welches aus der alkoholischen Lösung der Base gleich krystallinisch niederfällt. Durch Um-

krystallisiren aus Alkohol erhält man es in rein weissen Nadeln, die bei 206—207° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

0.2057 g Sbst.: 0.0966 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 19.92. Gef. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 19.73.

Die Ausbeute an reinem Sulfat betrug nur etwa 25 pCt. von angewandtem Methylbenzylanilinchlorhydrat. Die Umlagerung vollzieht sich zwar auch ohne Anwendung von salzsaurem Anilin, jedoch erreicht die Ausbeute dann kaum 10 pCt. der berechneten.

Zum Beweise, dass sich eine primäre Base bei der Umlagerung gebildet hatte, wurde die angesäuerte Lösung des Sulfats mit Nitrit behandelt und die entstandene Diazoniumverbindung mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollösung gekuppelt; es fiel sofort ein hellrother Azofarbstoff aus. —

Mit Benzoylchlorid erhält man nach Schotten-Baumann ohne Schwierigkeit das

Benzoylamino-diphenyläthan, CH<sub>3</sub>.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, das nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Blättchen vom Schmp. 128° darstellte. Die Substanz wird von Aether schwer, von Alkohol und Benzol in der Wärme leicht aufgenommen.

0.0918 g Sbst.: 3.9 ccm N (18°, 748 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. N 4.65. Gef. N 4.83.

C-Aethyl-benzylanilin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
( $\alpha$ -Anilido-propylbenzol),

aus Benzylidenanilin und Magnesiumäthyljodid. Zur Gewinnung dieser Verbindung kann man wie beim Methylbenzylanilin vorgehen, d. h. sich der Schwerlöslichkeit des Nitrats bedienen, um die Base aus der Reactionsmasse zu isoliren. Es hat sich jedoch gezeigt, dass man hier, wie bei allen unten beschriebenen, alkylirten Benzylanilinen schneller und besser zum Ziele kommt, wenn man nach folgendem Verfahren arbeitet:

Benzylidenanilin und Magnesiumhalogenalkyl werden zu äquimolekularen Mengen in ätherischer Lösung zusammengebracht, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure zerlegt, wobei das Chlorhydrat der neuen Base als ölige, meist bald erstarrende Masse zum Theil ungelöst bleibt. Man fügt nunmehr Salmiak und Ammoniak im Ueberschuss hinzu, äthert die Base aus, fällt sie wiederum durch gasförmige oder alkoholische Salzsäure, um sie von nichtbasischem Antheil — zurückgebildetem Aldehyd — zu trennen und setzt schliesslich aus dem Chlorhydrat mittels Natronlauge die Base wieder in Freiheit; Letztere ist jetzt wesentlich nur noch mit etwas Anilin verunreinigt. Durch einmaliges Fractioniren im Vacuum erhält man nunmehr die durchweg ganz constant siedenden secundären Basen vollkommen rein.

*C*-Aethyl-benzylanilin geht unter 20 mm Druck constant bei 192° über. Es bildet ein schwach gelbliches, stark lichtbrechendes, dickflüssiges Oel, das fast geruchlos ist. Löst man die Base in heisser, ganz verdünnter Salpetersäure auf, so krystallisirt das schwer lösliche Nitrat,  $C_{15}H_{17}N \cdot HNO_3$ , alsbald in wasserhellen Nadeln oder Prismen aus; das Salz ist leicht löslich in Alkohol, in Wasser wird es partiell hydrolysirt. Schmp. 174°.

0.2206 g Sbst.: 20.6 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{15}H_{17}N \cdot HNO_3$ . Ber. N 10.22. Gef. N 10.29.

Das Chlorhydrat fällt aus Alkohol auf Zusatz von Aether in langen, weissen Nadeln nieder, die bei 187° schmelzen.

*C*-Propyl-benzylanilin,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_3H_7) \cdot C_6H_5$   
( $\alpha$ -Anilido-butylbenzol),

aus Benzylidenanilin und Magnesiumpropyljodid. Die Base siedet unter 20 mm Druck bei 200°; sie ist der entsprechenden Aethylverbindung sehr ähnlich, nur noch dickflüssiger wie diese.

Das Nitrat,  $C_{16}H_{19}N \cdot HNO_3$ , schießt aus der Lösung der Base in heisser, ganz verdünnter Salpetersäure beim Erkalten in farblosen, grossen, spiessigen Krystallen an. Das Salz ist wenig beständig; schon beim Liegen an der Luft zerfällt es theilweise in Base und Säure, vollkommen erfolgt der Zerfall in Wasser. Schmp. 168°.

0.1945 g Sbst.: 17.2 ccm N (25°, 743 mm).

$C_{16}H_{19}N \cdot HNO_3$ . Ber. N 9.72. Gef. N 9.64.

Das Chlorhydrat fällt aus Alkohol-Aether in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 205° an. Es ist leicht löslich in Alkohol, durch Wasser wird es zerlegt, unlöslich in conc. Salzsäure.

*C*-Isoamyl-benzylanilin,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$   
( $\alpha$ -Anilido-isohexylbenzol),

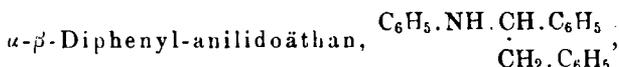
aus Benzylidenanilin und Magnesiumisoamyljodid. Die Base siedet unter 20 mm Druck bei 212—215°; sie bildet ein schwach gelbes, blau fluorescirendes (petroleumartig), dickes Oel, das sich an der Luft von der Oberfläche aus bald grün zu färben beginnt.

Das Nitrat,  $C_{18}H_{23}N \cdot HNO_3$ , wurde durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure zur warmen alkoholischen Lösung der Base dargestellt; beim Erkalten der Flüssigkeit setzte es sich in schön ausgebildeten, weissen, glänzenden Nadeln ab. In Alkohol leicht löslich, wird es gleich den Salzen der niederen Homologen durch Wasser zerlegt. Schmp. 155°.

0.2003 g Sbst.: 16.7 ccm N (26°, 738 mm).

$C_{18}H_{23}N \cdot HNO_3$ . Ber. N 8.86. Gef. N 8.97.

Das in Alkohol sehr leicht lösliche Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol-Aether in feinen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 206°



aus Benzylidenanilin und Magnesiumbenzylchlorid. Die ätherischen Lösungen der Componenten müssen unter Kühlung zuammengegossen werden. Die in bekannter Weise gewonnene Rohbase lieferte beim Fractioniren unter 18 mm Druck zuerst etwas Anilin, dann ging bei 190° Dibenzyl<sup>1)</sup> über, das in der Vorlage krystallinisch erstarrte, schliesslich folgte bei 247—248° das Hauptproduct, die secundäre Base, in einer Ausbeute von 55 pCt. der theoretisch berechneten.

Die Base stellt ein zähflüssiges, geliches, lichtbrechendes Oel dar, das nach einigen Tagen krystallinisch zu erstarren begann; sie lässt sich aus Alkohol ohne Schwierigkeit in schönen, farblosen, prismatischen Nadeln gewinnen, die bei 56° schmelzen.

0.1719 g Sbst.: 7.9 ccm N (18°, 756 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}$ . Ber. N 5.13. Gef. N 5.28.

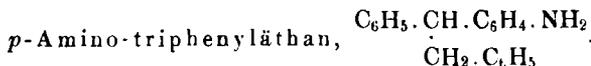
Löst man die Base unter gelindem Erwärmen in verdünnter Salpetersäure (10-procentig), so scheidet sich beim Erkalten das Nitrat in farblosen, stabförmigen Krystallen ab, die bei 132° schmelzen. Längeres Erwärmen der salpetersauren Lösung ist zu vermeiden, da die Flüssigkeit sich sonst durch Oxydation dunkel färbt.

Das Chlorhydrat,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HCl}$ , gewinnt man aus der salzsauren alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Aether in feinen, weissen, zu Drusen vereinigten Nadeln. Es ist leicht löslich in Alkohol, in Wasser wird es partiell hydrolysirt. Schmp. 192°.

0.2001 g Sbst.: 0.0905 g AgCl.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HCl}$ . Ber. Cl 11.47. Gef. Cl 11.19.

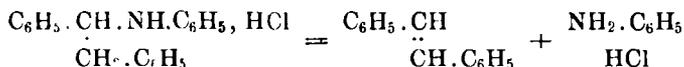
Wird das Chlorhydrat mit salzsaurem Anilin erhitzt, so erfolgt Umlagerung zum



Salzsaures Diphenylanilidoäthan wird mit der äquimolekularen Menge Anilinchlorhydrat 6 Stunden im Rohr auf 210° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete eine krystallinische, hellbraune Masse, die durch siedendes Wasser herausgelöst wurde. Nachdem die Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt, wurde sie zur Entfernung des Anilins mit Wasserdampf behandelt. Ausser Anilin ging hierbei ein in der Vorlage krystallinisch erstarrendes Oel über; dasselbe liess sich, nachdem es von anhaftendem Anilin mittels Salzsäure befreit war, leicht aus Alkohol umkrystallisiren. Es resultirten weisse Blättchen vom Schmp.

<sup>1)</sup> Verwendet man anstatt Magnesiumbenzylchlorid das Jodid, so entsteht in bekannter Weise vorwiegend Dibenzyl.

125°, die sich indifferent gegen Alkali und Säure zeigten, stickstofffrei waren und sich durch ihr ganzes Verhalten identisch erwiesen mit Stilben. Dieser Befund weist darauf hin, dass bei der hohen Temperatur Diphenylanilidoäthan partiell im Sinne der Gleichung:



in Stilben und Anilinchlorhydrat zerlegt worden ist.

Der mit Wasserdampf behandelten alkalischen Flüssigkeit wurde durch Aether eine ölige Base entzogen; durch Lösen in alkoholischer Salzsäure und vorsichtigen Zusatz von Aether liess sich das Chlorhydrat dieser Base in krystallinischem Zustand gewinnen, und zwar setzte es sich in kleinen Drusen an der Gefässwandung ab. In Alkohol leicht löslich, wird es in reinem Wasser partiell zerlegt; beim Ansäuern und Erwärmen geht es in Lösung, fällt aber bei überschüssiger Salzsäure, in der es fast unlöslich ist, sofort in farblosen Nadeln wieder aus. Schmp. 230°. Es liegt das Salz einer primären Base vor, denn beim Behandeln mit Nitrit entsteht eine Diazoniumverbindung, die mit  $\beta$ -Naphthol kuppelt.

Durch den oben erwähnten, bei der Umlagerung des Diphenylanilidoäthans eintretenden Nebenprocess wird die Ausbeute an *p*-Aminotriphenyläthan sehr mangelhaft: sie beträgt nur etwa 10 pCt. der angewandten secundären Base.

0.1695 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 731 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HCl}$ . Ber. N 4.52. Gef. N 4.71.

Diphenyl-anilido-methan,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,

aus Benzylidenanilin und Phenylmagnesiumbromid. Die Isolirung dieses wie auch der unten beschriebenen arylirten Benzylaniline lässt sich gegenüber der früheren (l. c.) Angabe insofern vereinfachen, als man nach Zersetzung der Reactionsmasse durch verdünnte Salzsäure das Salz der secundären Base durch concentrirte Salzsäure nahezu vollkommen und zwar krystallinisch zur Abscheidung bringt und alsdann das Salz durch Alkali zerlegt.

Das Diphenylanilidomethan siedet unter 20 mm Druck unzersetzt bei 232—234°; es bildet ein sehr dickflüssiges, fast farbloses Oel, das bei stärkerem Abkühlen glasig erstarrt, nach wochenlangem Stehen auch Ansätze zur Krystallisation zeigt. Aus absolut alkoholischer Lösung lässt sich die Base bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt erhalten, und zwar setzt sie sich in farblosen, prismatischen Nadeln vom Schmp. 58° an. Die Ausbeute ist gut; an rohem Chlorhydrat erhielten wir über 80 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

Neben dem bereits früher beschriebenen Chlorhydrat haben wir noch das schwer lösliche Nitrat,  $C_{19}H_{17}N.HNO_3$ , analysirt, das man aus der Lösung der Base in Eisessig auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure in Nadeln gewinnt, die bei 160° schmelzen. Das Salz ist in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich, in Wasser zerfällt es.

0.1778 g Subst.: 13.8 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{19}H_{17}N.HNO_3$ . Ber. N 8.69. Gef. N 8.58.

*p*-Amino-triphenylmethan,  $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.NH_2$ ,

entsteht durch Umlagerung aus Diphenylanilidomethan. Salzsaurer Diphenylanilidomethan wird mit Anilinchlorhydrat in geringem Ueberschuss 6 Stunden im Rohr auf 210° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der glasig erstarrte Rohrinhalt mit möglichst wenig Alkohol aufgenommen und die Lösung in heisse, verdünnte Schwefelsäure (2–3-procentig) eingegossen, wobei das bekannte, schwer lösliche und gut krystallisierende Sulfat des Amino-triphenylmethans bald zur Abscheidung kommt. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz das Salz bei 211°. Die Ausbeute ist recht befriedigend: wir erhielten das Sulfat in einer Menge von ca. 85 pCt. des angewandten salzsauren Diphenylanilidomethans.

In Form der freien Base gewannen wir das Aminotriphenylmethan aus Benzol als spiessige, zu Büscheln verwachsene Krystalle, die bei 84° schmolzen und auch im übrigen die von O. Fischer wie von A. von Baeyer (l. c.) angegebenen Eigenschaften aufwiesen.

Wie eingangs bemerkt, lässt sich auf dem angegebenen Wege durch Variiren der beiden Componenten der Alkylidenbase, wie des Halogenalkyls eine grosse Anzahl von Abkömmlingen des Diphenylanilidomethans und damit des *p*-Aminotriphenylmethans gewinnen; eine unliebsame Einschränkung erfährt die Methode dadurch, dass bei hydroxylierten, nitrierten oder amidirten Alkylidenbasen Schwierigkeiten insofern sich geltend machen können, als die betreffenden Substituenten bekanntlich selbst mit den Organomagnesiumverbindungen in Reaction treten. Im Folgenden seien kurz noch einige der hochmolekularen Basen beschrieben, die sich ohne Mühe nach dem angegebenen Verfahren aufbauen liessen.

Diphenyl-*p*-toluidino-methan,  $(C_6H_5)_2CH.NH.C_6H_4.CH_3$

aus Benzyliden-*p*-toluidin und Phenylmagnesiumbromid. Die Base siedet unter 15 mm Druck bei 237–238°; das beim Fractioniren gewonnene, zähflüssige, gelbe Oel erstarrt bald krystallinisch, lässt sich auch ohne Mühe aus verdünntem Alkohol krystallisiren, wobei wetzsteinförmige Gebilde ausfallen. Aus absolutem Alkohol lassen sich bei langsamem Verdunsten des Solvens schöne, wasserhelle, glasglänzende Prismen gewinnen. Schmp. 91°. Wie fast alle der nachstehend

verzeichneten Basen ist die Substanz sehr leicht löslich in Aether und Benzol, etwas weniger in kaltem Alkohol, auch ziemlich leicht in Gasolin.

0.2091 g Sbst.: 0.673 g CO<sub>2</sub>, 0.1345 g H<sub>2</sub>O. — 0.2266 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 726 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. C 87.91, H 6.96, N 5.13.  
Gef. » 87.78, » 7.21, » 5.20.

Das Chlorhydrat fällt aus Alkohol-Aether in feinen, weissen Nadeln aus, die sich ziemlich leicht in absolutem Alkohol lösen. Schmp. 196°.

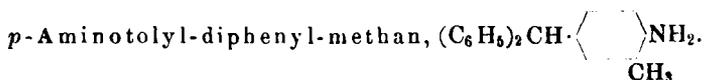
Eine Umlagerung der secundären Base durch Erhitzen ihres Chlorhydrats liess sich nicht durchführen; das Salz wurde nach dem Erhitzen bis auf 220° grösstentheils unverändert wiedergewonnen. Ist die Parastellung desamins besetzt, so scheint also bei dem Umlagerungsprocess ein Eingriff in Orthostellung nicht oder nur schwer einzutreten.

Diphenyl-*o*-toluidinmethan, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH.NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.<sup>1</sup>CH<sub>3</sub>,<sup>2</sup>  
aus Benzyliden-*o*-toluidin und Phenylmagnesiumbromid. Die Base ging unter 12 mm Druck bei 228—234° als hellgelbes Oel über, das nach einiger Zeit zu krystallisiren begann; aus absolutem Alkohol setzt sie sich in kurzen, wasserhellen Säulen oder Prismen ab. Schmp. 84°.

0.2165 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 742 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N. Ber. N 5.13. Gef. N 5.26.

Das Chlorhydrat fällt aus Alkohol Aether in zu Büscheln verwachsenen, derben Nadeln an, die bei 142° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird das Salz unter den oben beim Aminotriphenylmethan angegebenen Bedingungen mit *o*-Toluidinchlorhydrat erhitzt, so findet Umlagerung statt zum



Die Base wurde wieder in Form des Sulfats isolirt, indem der Rohrinhalt in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die Lösung in ganz verdünnte, heisse Schwefelsäure eingegossen wurde. Beim Erkalten fiel dann das schwer lösliche Sulfat aus, und zwar erhielten wir aus 2 g salzsaurem Diphenyltoluidinmethan 1.7 g vom Sulfat der primären Base. Das Salz lässt sich aus Alkohol oder aus mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser umkrystallisiren, wobei man feine, weisse, glänzende Nadeln vom Schmp. 151° erhält.

0.2393 g Sbst.: 0.0834 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15.21. Gef. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 14.66.

Die Base wird aus der Lösung des Salzes durch Ammoniak ölig abgeschieden; sie ist diazotirbar. Zur näheren Charakterisirung wurde noch die Benzoylverbindung nach Schotten-Baumann dargestellt. Das

*p*-Benzoylamino-*tolyl*-diphenyl-methan,  
 $(C_6H_5)_2CH.C_7H_7.NH.COC_6H_5,$

krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen, glänzenden Stäbchen, die bei 187° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether, unlöslich in Wasser.

0.1764 g Sbst.: 6.3 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{27}H_{23}ON.$  Ber. N 3.71. Gef. N 3.94.

Diphenyl-*o*-anisidino-methan,  $(C_6H_5)_2CH.NH.C_6H_4.OCH_3,$

aus Benzyliden-*o*-anisidin und Phenylmagnesiumbromid. Da die Benzylidenverbindung in Aether zu wenig löslich ist, wird sie in Benzol mit der ätherischen Lösung der Organomagnesiumverbindung vereinigt; hierbei ist es zur Erzielung einer guten Ausbeute an secundärer Base erforderlich, beide Lösungen gut mit Eis zu kühlen. Die Base wird in bekannter Weise durch Fractioniren in vacuo gereinigt; sie siedet unter 15 mm Druck bei 244—245°. Das gewonnene zähflüssige Oel erstarrt nach kurzer Zeit krystallinisch; es lässt sich sehr gut aus Alkohol krystallisiren, wobei man die Verbindung in wasserhellen, glasglänzenden, flachen Stäbchen vom Schmp. 92° bekommt.

0.2044 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{20}H_{19}ON.$  Ber. N 4.84. Gef. N 4.83.

Aus der ätherischen Lösung der Base erhält man auf vorsichtigen Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat in derben Nadeln, die von Alkohol leicht aufgenommen werden und bei 162° schmelzen.

Diphenyl-*p*-anisidino-methan,  $(C_6H_5)_2CH.NH.C_6H_4.OCH_3,$

aus Benzyliden-*p*-anisidin und Magnesiumbrombenzol, siedet unter 12 mm Druck bei 252—255°; das übergehende, zähe, hellgelbe Oel erstarrt bald und zeigt gutes Krystallisationsvermögen. Aus Alkohol krystallisirt, bildet die Base zu Büscheln verwachsene, farblose Nadeln, die bei 81° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Gasolin.

0.2477 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 728 mm).

$C_{20}H_{19}ON.$  Ber. N 4.84. Gef. N 4.99.

Das Chlorhydrat wird aus salzsaurem alkoholischer Lösung durch Aether in feinen, farblosen Nadeln zur Abscheidung gebracht. Schmp. 187°. Das Nitrat krystallisirt ebenfalls in Nadeln, die bei 153° schmelzen.

Eine Umlagerung trat ebenso wenig wie beim *p*-Toluidinoderivat ein, dagegen wurde hier wie beim Diphenyl-*o*-anisidinmethanchlorhydrat infolge der hohen Temperatur die Methoxylgruppe unter dem Einfluss der Salzsäure verseift; so erhielten wir bei der Orthoverbindung ein

alkalilösliches Reactionsproduct, das jedoch durch theilweise Verharzung einen wenig erquicklichen Eindruck machte und deshalb nicht näher untersucht wurde.

$\alpha$ -Isopropylphenyl- $\alpha$ -anilido-äthan,  $\overset{1}{\text{C}_3\text{H}_7} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ,  
 $\text{CH}_3$

aus Cuminalanilin und Magnesiummethyljodid. Unter 15 mm Druck geht die Base constant bei 200° als fast farbloses Oel über, das nach kurzem Stehen erstarrt; aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich sehr hübsch in langen, farblosen, glänzenden Nadeln ab. Schmp. 59°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien.

0.2319 g Sbst.: 12.0 ccm N (20°, 738 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}$ . Ber. N 5.85. Gef. N 6.17.

Das Chlorhydrat schießt aus Alkohol-Aether in derben, glänzenden Nadeln an. Schmp. 177°.

Phenyl- $\alpha$ -naphtyl-anilido-methan,  $\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}_{10}\text{H}_7} > \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

aus Benzylidenanilin und  $\alpha$ -Naphtylmagnesiumbromid. Man kann in diesem Falle das Reactionsproduct nicht durch Fractioniren reinigen, da die erforderliche Temperatur zu hoch (über 270° bei 15 mm Druck) liegt und deshalb erhebliche Verluste durch Zersetzung eintreten. Man nimmt vielmehr, nachdem die Magnesiumverbindung durch verdünnte Salzsäure zersetzt und alsdann die Flüssigkeit wieder mit Ammoniak übersättigt worden ist, das Reactionsproduct mit Aether auf und fällt den basischen Antheil durch alkoholische Salzsäure; das ausfallende Salz wird durch Natronlauge zerlegt und die vorhandenen geringen Mengen Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Es bleibt jetzt die secundäre Base als dickflüssige, bräunliche, bald erstarrende Masse zurück, die ziemlich schwer von Alkohol, leicht von Benzol und Aether aufgenommen wird. Aus Benzol-Ligroin setzte sich der Körper beim Verdunsten des Solvens als fast farblose Krystallkruste an der Gefäßwandung ab. Schmp. 112°.

0.1251 g Sbst.: 5.4 ccm N (20°, 730 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}$ . Ber. N 4.53. Gef. N 4.74.

Charakteristisch für das Phenylnaphtylanilidomethan ist das in Alkohol sehr schwer lösliche Chlorhydrat, das auf Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base sofort in glänzenden, zunächst etwas grünlich gefärbten Blättchen ausfällt. Auch in Eisessig ist das Salz schwer löslich. Schmp. 186°.

0.2401 g Sbst.: 8.9 ccm N (18°, 739 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HCl}$ . Ber. N 4.05. Gef. N 4.16.

Benzyliden-phenylhydrazin und Magnesiummethyljodid.

Das Hydrazon wurde in die ätherische Lösung der doppelten molekularen Menge Methylmagnesiumjodid gegeben, der Aether abdestillirt und der Rückstand unter Köhlen mit Wasser zerlegt. Als mit Salzsäure angesäuert wurde, machte sich — namentlich beim Erwärmen — deutlich der Geruch nach Acetophenon bemerkbar, während gleichzeitig eine beträchtliche Menge unveränderten Hydrazons zur Abscheidung kam, das abfiltrirt wurde. Die salzsaure Flüssigkeit wurde nun einige Zeit erwärmt, dann mit Aether extrahirt und der nach dem Abdestilliren des Aethers neben unverändertem Hydrazon verbleibende, flüssige Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 195—205° als farbloses Oel über, das wesentlich aus Acetophenon bestand; die Identität wurde auch durch Darstellung des Phenylhydrazons vom Schmp. 103° festgestellt.

Die ausgeätherte salzsaure Reactionsflüssigkeit lieferte beim Uebersättigen mit Alkali ein Oel, das bei der Destillation zum grossen Theil zwischen 182—187° überging und sich als Anilin erwies.

### 305. Richard Willstätter und Wilhelm Marx: Ueber die Oxydation von Spartein.

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

(Eingegangen am 17. April 1905.)

Das Vorkommen von Spartein neben dem einfacher zusammengesetzten Lupinin im Samen der gelben Lupine<sup>1)</sup> rechtfertigt die Vermuthung, dass beide Alkaloide structurverwandt sind. Somit eröffnet sich die Aussicht, bei dem Abbau des Sparteins zu Derivaten des Lupinins zu gelangen; in dieser Absicht sind wir an die Oxydation des Sparteins herangetreten.

Mit der Oxydation des Alkaloïds hat sich F. B. Ahrens<sup>2)</sup> in einer Reihe von interessanten Untersuchungen beschäftigt, die für die weitere Bearbeitung den Grund gelegt haben. Die grosse Bedeutung dieser Arbeiten darf nicht verkannt werden, wenn auch einige Irrthümer in ihnen enthalten sind.

Ahrens hat gezeigt, dass Spartein leicht oxydirbar ist. Daraus schien hervorzugehen, dass das Alkaloïd eine Doppelbindung enthalte. Dies ist indessen nicht der Fall. In einer Mittheilung<sup>3)</sup> von R. Will-

<sup>1)</sup> R. Willstätter u. W. Marx, diese Berichte 37, 2351 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 2218 [1887]; 21, 825 [1888]; 24, 1095 [1891]; 25, 3607 [1892]; 26, 3035 [1893]; 30, 195 [1897].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 1912 [1902].