

sam zersetzenden Produkt liegt eine Kupplung aus 6-Methyl-4-phenyl-2.3-triazio-7.0-pyridazin mit Cuprinitrat vor.

Versetzt man die kalte, wäßrige Lösung der konjugierten Verbindung mit Quecksilberchlorid, so erhält man sofort einen starken, mikroskrystallinen Niederschlag, der beim Erhitzen mit viel Wasser in Lösung geht. Filtriert man sie, so scheiden sich beim Erkalten zentimeterlange, feine, glashelle Nadeln ab. Dasselbe Präparat erhält man in schönster Form, wenn man die siedend heißen, wäßrigen Lösungen der Komponenten zusammengießt. Das reine, Quecksilber haltende Kondensationsprodukt schmilzt bei 181°.

6-Methyl-4-phenyltriazopyridazin läßt sich unzersetzt destillieren.

0.1701 g Sbst.: 0.4253 g CO₂, 0.0721 g H₂O. — 0.1553 g Sbst.: 0.3911 g CO₂, 0.0664 g H₂O. — 0.1097 g Sbst.: 27 ccm N (26°, 732 mm). — 0.1426 g Sbst.: 34 ccm N (17°, 733 mm).

C₁₂H₁₀N₄. Ber. C 68.57, H 4.76, N 26.66.
Gef. » 68.19, 68.68, » 4.79, 4.78, » 26.72, 27.07.

328. Francis Francis: Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd und die Darstellung von »Benzaldehyd-Ammoniak«.

(Eingegangen am 9. Juni 1909.)

Die Entstehung von Hydrobenzamid, C₆H₅.CH:N.CH(C₆H₅).N:CH.C₆H₅, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd unter verschiedenen Bedingungen ist seit langem bekannt; wie wir festgestellt haben, erzielt man eine ausgezeichnete Ausbeute an dieser Verbindung besonders dann, wenn man eine konzentrierte, wäßrige Ammoniaklösung mit einer Emulsion des Aldehyds schüttelt, die unter Zusatz einer kleinen Menge Seifenlösung hergestellt wurde.

Bisher galt dieses Hydrobenzamid immer als das erste Produkt der Reaktion zwischen Benzaldehyd und Ammoniak; auch wurde als feststehend betrachtet, daß die Bildung von Derivaten der allgemeinen Formel (Ar.CH:)₃N₂ die aromatischen Aldehyde systematisch von den Aldehyden der Fettreihe unterscheidet, die bei ähnlicher Behandlung mit Ammoniak α-Oxy-amine, Alk.CH(OH).NH₂ (bezw. Umwandlungsprodukte derselben), liefern. Wir haben jedoch nunmehr ermittelt, daß diese beiden Voraussetzungen nicht zutreffen: Läßt man das Ammoniak bei tiefer Temperatur auf eine konzentrierte Lösung von Benzaldehyd in einem Gemisch von Alkohol und Wasser einwirken, so scheidet sich ein krystallinisches Additionsprodukt ab, welches die Zusammensetzung (C₆H₅.CHO)₂, NH₃ hat. Diese Brutto-

formel für das »Benzaldehyd-Ammoniak« läßt sich nun in $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ auflösen, so daß die Substanz ebenfalls als ein α -Oxy-amin, und zwar als α, α' -Dioxy-dibenzylamin, erscheint. Die neue Verbindung ist sehr unbeständig und verwandelt sich rasch in Hydrobenzamid; trotzdem erscheint es nicht zweifelhaft, daß sie immer als Zwischenprodukt bei der Bildung des Körpers $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ aus Benzaldehyd und Ammoniak auftreten wird.

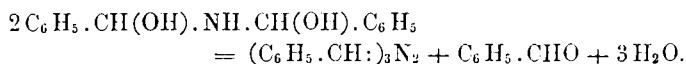
Man stellt das »Benzaldehyd-Ammoniak« am besten in der Weise dar, daß man den Aldehyd in einer kleinen Menge Alkohol aufnimmt, auf 0° abkühlt, dann einen Überschuß an konzentriertem, wäßrigem Ammoniak und schließlich so viel Alkohol hinzufügt, daß der Aldehyd in Lösung bleibt. Beim Abkühlen auf -20° fällt dann das »Benzaldehyd-Ammoniak« langsam in schönen Krystallen aus, die man rasch abfiltriert und bis zum Verschwinden des Ammoniaks mit kaltem Wasser auswäscht.

Wir haben auch den Einfluß verschiedener Metallhydroxyde und Salze auf die Bildung des Additionsproduktes untersucht und hierbei gefunden, daß die Gegenwart von Ätzkali oder Ätznatron die Ausbeute erhöht und auch eine schnellere Abscheidung der Substanz zur Folge hat, während andererseits durch Zufügen von Salmiak die Entstehung von Hydrobenzamid bedingt wird.

Das »Benzaldehyd-Ammoniak« ist so wenig beständig, daß die Ausführung der gebräuchlichen Elementaranalyse nicht möglich war; doch konnte durch eine Reihe von Bestimmungen derjenigen Ammoniakmengen, die beim Schütteln abgewogener Mengen der rasch getrockneten Verbindung mit Schwefelsäurelösungen von bekanntem Gehalt abgespalten werden, die weiter oben angegebene Zusammensetzung des α, α' -Dioxy-dibenzylamins sichergestellt werden.

$C_{14}H_{15}O_2N$. Ber. NH_3 7.42. Gef. NH_3 7.3, 7.6, 7.3.

Das »Benzaldehyd-Ammoniak« krystallisiert in Tafeln, die bei 45° schmelzen und in organischen Solvenzien leicht löslich sind. Beim Stehen zerfällt es nach folgender Gleichung rasch in Hydrobenzamid, Wasser und Benzaldehyd:



Eine Kontrollanalyse des so erhaltenen Hydrobenzamids gab die nachstehenden Zahlen:

$C_{21}H_{18}N_2$. Ber. C 84.5, H 6.0.
Gef. » 84.7, » 6.1.

Da in alkalischen Flüssigkeiten suspendiertes »Benzaldehyd-Ammoniak« sich als relativ beständig erwies, so konnte sein Verhalten

gegen Benzoylchlorid untersucht werden. Bei Gegenwart von Pottasche bildeten sich hierbei kleine Mengen von Benzyliden-dibenzamid, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, das bei 221° schmolz und die folgenden Analysenzahlen gab:

$C_{21}H_{19}O_2N_2$. Ber. C 76.4, H 5.4, N 8.5.
Gef. » 76.3, » 5.5, » 8.6.

Dieses Ergebnis ist im Hinblick auf die Darstellung des Benzyliden-dibenzamids durch E. Hoffmann und Viktor Meyer¹⁾ von Interesse, die es neben Benzamid bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Soda erhielten.

Weitere Versuche zeigten uns dann, daß sich auch der *p*-Toluylaldehyd gegen Ammoniak ähnlich wie der Benzaldehyd verhält. Unter den weiter oben beschriebenen Bedingungen scheidet sich in diesem Falle das »*p*-Toluylaldehyd-Ammoniak«, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, zwar ebenfalls langsam, aber in gut krystallisierter Form ab. Es wird bei $43-44^\circ$ flüssig und ist noch weniger beständig als das »Benzaldehyd-Ammoniak«. Die hydrolytische Ammoniak-Bestimmung gab die folgenden Zahlen:

$C_{16}H_{19}O_2N$. Ber. NH_3 6.61. Gef. NH_3 6.1, 6.4.

Die Substanz verändert sich rasch unter Bildung einer dem Hydrobenzamid entsprechenden Verbindung. Das so erhaltene, bisher anscheinend noch nicht bekannte *p*-Trimethyl-hydrobenzamid, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH)_3N_2$, schmolz bei 95° und gab bei der Hydrolyse:

$C_{24}H_{24}N_2$. Ber. NH_3 10.0. Gef. NH_3 10.3, 10.2.

Wird der Anisaldehyd in analoger Weise wie der Benz- und *p*-Toluylaldehyd mit Ammoniak behandelt, so erhält man als einziges Produkt der Reaktion das schon bekannte Hydroanisamid, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_4 \cdot OCH_3) \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, vom Schmp. 120° . Die Hydrolyse des letzteren lieferte die nachstehenden Werte:

$C_{24}H_{24}O_2N_2$. Ber. NH_3 8.76. Gef. NH_3 8.69.

Hrn. O. C. M. Davis möchte ich auch an dieser Stelle für die Ausführung der mitgeteilten Analysen danken.

University College, Bristol.

¹⁾ Diese Berichte **25**, 211 [1892].