

Zur Ueberführung des Chlorides in das Cyanid fügt man 30 g *o*-Cyanbenzylchlorid zu einer Lösung von 15 g Cyankalium (96—98 prozentig) in 60 ccm Wasser, welche mit 300 ccm Alkohol vermischt ist, erhitzt  $\frac{3}{4}$  Stunden im Wasserbade unter Rückflusskühlung und destillirt alsdann etwa  $\frac{2}{3}$  des Alkohols ab. Der braungelb gefärbte Kolbeninhalt wird in Wasser (ca.  $\frac{1}{2}$  l) gegossen, wobei man eine Emulsion erhält, welche sehr bald zu einem Krystallbrei gesteht. Letzterer beträgt nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen ca. 25 g und liefert aus wenig Holzgeist oder Alkohol umkristallisiert, farblose Blättchen von

*o*-Cyanbenzylcyanid,  $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ ,  
welches sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln löst und bei  $81^{\circ}$  schmilzt. Die Analysen der Substanz ergaben:

	Berechnet für $C_9H_6N_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	76.06	75.60	— pCt
H	4.22	4.68	— »
N	19.73	—	20.03 »

Die Untersuchung dieser Körper wird fortgesetzt.

#### 473. S. Gabriel: Ueber eine Darstellungsweise primärer Amine aus den entsprechenden Halogenverbindungen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium, No. DCLXXX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Juni.)

Bei der Darstellung primärer Amine aus den entsprechenden organischen Halogenverbindungen und Ammoniak wird die Ausbeute bekanntlich dadurch herabgedrückt, dass nach Austausch des Halogens gegen die Amidogruppe die Reaction meist nicht stehen bleibt, sondern dass durch ein zweites, drittes und event. viertes Moleköl Halogenverbindung die primäre Base weiter verwandelt wird in ein Salz der secundären, tertiären und quartären Base. Nach Malbot's Untersuchungen<sup>1)</sup> vermindert sich die Menge der primären Base in dem Maasse, als das Alkoholradical complicirter wird, und zwar beträgt sie in der Propylreihe  $\frac{1}{5}$ , in der Isobutylreihe  $\frac{1}{10}$  und in der Isoamylreihe einen nur noch äusserst geringen Bruchtheil von der Gesamtmenge der resultirenden Basen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, Ref. 283 f.

Aehnlich liegen die Verhältnisse in der aromatischen Reihe: Benzylchlorid, seine Substitutionsproducte und Homologen geben mit Ammoniak nur wenig oder gar nicht primäre Base, sondern wesentlich oder ausschliesslich secundäre und tertiäre Basen.

Um die weitere Einwirkung der Halogenverbindung auf die zunächst entstandene primäre Base zu verhindern, hat Verfasser statt des Ammoniaks ein Ammoniakderivat benutzt, in welchem überhaupt nur noch 1 Wasserstoffatom des Ammoniaks vorhanden ist und die beiden anderen Wasserstoffatome durch eine (nach vollendeter Reaction leicht wieder entfernbare) Atomgruppe ersetzt sind: derartige Ammoniakderivate sind die Imide zweibasischer Säuren, z. B. das Phtalimid,  $C_8H_4O_2 \cdot NH$ . Es ist nun in der That gelungen, mit Hülfe letztgenannter Verbindung eine Reihe theils neuer, theils bereits bekannter primärer Amine bequem zu bereiten.

Der Beschreibung dieser Versuche sei vorausgeschickt, dass Rudolf's<sup>1)</sup> Vorschlag, Benzylchlorid durch Acetamid zunächst in Benzyacetamid überzuführen, um daraus Benzylamin zu gewinnen, den vorangehend erwähnten Gedanken in gewissem Sinne wider-spiegelt, doch lassen die nach Rudolf's Verfahren erzielten Ausbeuten viel zu wünschen übrig.

Phtalimid selber scheint auf organische Halogenverbindungen nicht einzuwirken; man kann eine Umsetzung jedoch leicht erzielen, wenn man die Kaliumverbindung desselben in Anwendung bringt, wie Gräbe und Pictet<sup>2)</sup> zeigten, welche aus Phtalimidkalium und Jodäthyl resp. Jodmethyl bei  $150^{\circ}$  Aethyl- resp. Methylphtalimid erhielten. Phtalimidkalium ( $C_8H_4O_2 \cdot NK$ <sup>3)</sup>, wird in farblosen Blättchen (80 g) gewonnen, wenn man eine heiße Lösung von 80 g Phtalimid in ca. 1600 ccm absolutem Alkohol mit der berechneten Menge alkoholischen Kalis vermischt. Die Fällung muss bald abfiltrirt werden, weil sich ihr bei längerem Stehen Krystallnadeln von phtalaminsaurem Kalium beimischen.

### 1. Phtalimidkalium und Aethylenbromid.

10 g Phtalimidkalium werden mit 12 g Aethylenbromid im Rohr 2 Stunden lang auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Das Reactionsproduct stellt eine halbfüssige, beim Erkalten fast völlig erstarrende Masse dar, welche man mit Wasser unter Zusatz von wenig Natronlauge kocht, bis der Ueberschuss des Aethylenbromids verjagt ist, und Bromkalium sowie etwa unverändertes Phtalimid in Lösung gegangen sind. Das unlösliche, grössttentheils ölige Product erstarrt völlig beim Erkalten, wird als-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1297.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1173.

<sup>3)</sup> Cohn, Ann. 205, 301.

dann abfiltrirt (ca. 11 g) und mit ca. 50 ccm Alkohol aufgekocht. Nach dem Erkalten filtrirt man die alkoholische Lösung von einer ungelösten resp. wiederabgeschiedenen hochschmelzenden Substanz (A) (ca. 2.5 g) ab und dampft das Filtrat ein, wobei ein unter 100° schmelzendes Product (B) (ca. 8 g) hinterbleibt.

Der Körper A lässt sich aus siedendem Eisessig in langen, glänzenden Nadeln gewinnen, welche bei 232° schmelzen und den Analysen zufolge

Aethylendiphtalimid,  $C_8H_4O_2 : NCH_2 \cdot CH_2N : C_8H_4O_2$ , darstellen.

Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_4$	Gefunden
C 67.50	67.47 pCt.
H 3.75	3.79 »

Durch zweistündige Digestion mit 3 Th. rauchender Salzsäure bei 200° wird das Aethylendiphtalimid glatt in Aethylendiamin und Phtalsäure zerlegt im Sinne der Gleichung:  $C_2H_4(NC_8H_4O_2)_2 + 2H_2O = 2C_8H_8O_4 + C_2H_4(NH_2)_2$ . Das Digestionsrohr enthält einen aus Phtalsäure bestehenden Krystallbrei; letzterer wird mit kaltem Wasser vermischt, die Lösung durch Filtration von der Phtalsäure getrennt und das Filtrat zur Trockne eingedampft; dabei bleibt salzaures Aethylendiamin mit wenig Phtalsäure vermischt zurück, welche sich fast völlig entfernen lässt, wenn man das Salz mit wenig kaltem Wasser löst und abfiltrirt.

Eine Probe des Filtrates gab mit Platinchlorid versetzt die charakteristischen, rechtwinkligen Krystalle des Aethylendiaminplatinchlorids.

Berechnet	Gefunden
Pt 41.36	41.39 pCt.

Das niedrig schmelzende zweite Product B ist nicht einheitlich und liess sich bis jetzt nur unvollkommen reinigen und zwar wie folgt: Es wurde in warmem Chloroform gelöst, wobei ca. 1.5 g Aethylendiphtalimid verblieb, und nach dem Verdunsten der filtrirten Chloroformlösung mit wenig warmem Schwefelkohlenstoff aufgenommen, welcher wiederum eine kleine Menge Aethylendiphtalimid ungelöst liess. Das nach Verjagen des Schwefelkohlenstoffs verbliebene, erstarrende Oel wurde schliesslich in siedendem Wasser (2 g Substanz erfordern ca. 1 L Wasser) gelöst, und die nach 24 stündigem Stehen der Lösung abgeschiedenen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 82—83.5° der Analyse unterworfen, aus welcher hervorgeht, dass ein offenbar durch etwas Aethylendiphtalimid verunreinigtes

Bromäthylphthalimid,  $C_8H_4O_2 : NC_2H_4Br$ , vorliegt.

Berechnet	Gefunden	
	I.	II.
C      47.24	48.15	— pCt.
H      3.15	3.29	— ,
Br     31.50	—	30.36 ,

Ueber das Verhalten dieser Bromverbindung soll später berichtet werden.

### 2. Phtalimidkalium und Benzylchlorid,

im Gewichtsverhältniss 3 : 2 zusammengebracht und im offenen Kolben 2 Stunden auf 170—180° im Paraffinbade erhitzt, geben eine teigige, beim Erkalten erstarrende Masse, welche man mit Wasser und verdünnter Natronlauge auskocht. Der Rückstand liefert aus siedendem Alkohol umkristallisiert lange Nadeln von



welches bei 115—116° schmilzt und nach den Analysen des Herrn Dr. G. Pulvermacher folgende Werthe lieferte:

Ber. für $C_{15}H_{11}NO_2$	Gefunden
C    75.95	76.04 pCt.
H    4.64	4.87 ,
N    5.91	6.11 ,

Die Ausbeute an Benzylphtalimid beträgt etwas über 50 pCt. der Theorie.

Das Imid wird durch 2ständiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure bei 200° in Phtalsäure und Benzylamin zerlegt.

### 3. Phtalimidkalium und o-Nitrobenzylchlorid<sup>1)</sup>.

Aus o-Nitrobenzylchlorid und Ammoniak entsteht nach Lellmann und Stickel<sup>2)</sup> fast ausschliesslich die tertiäre Base. Die primäre Base, o-Nitrobenzylamin, gewinnt man leicht wie folgt: 37 g Phtalimidkalium werden mit 31.5 g o-Nitrobenzylchlorid innig verrieben, in einen Kolben locker eingeschüttet (nicht festgestampft) und zunächst  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade, alsdann im Oelbade mit der Vorsicht weiter erhitzt, dass die Temperatur sehr langsam (in etwa 2 Stunden) von 100 bis auf 130° gestiegen ist. Man erkennt die Vollendung der Reaction daran, dass die anfangs breiige Masse unter schwacher Gelbfärbung völlig hart geworden ist. (Erhitzt man die Masse dagegen schnell über 130—140°, so tritt plötzlich eine heftige, von Dampfentwicklung begleitete Reaction ein, und es entsteht ein schwarzes, unbrauchbares Product.) Die schwach gelbe Reactionsmasse wird im Kolben mit Wasser und etwas Natronlauge übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sie in ein klumpiges Product

<sup>1)</sup> Für die Uebersendung einer grösseren Menge o-Nitrobenzylchlorid bin ich der Direction der Farbwerke in Höchst zu bestem Danke verpflichtet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1604.

zerfällt, welches man abfiltrirt und durch Auskochen mit Alkohol von anhaftenden Verunreinigungen befreit. Getrocknet stellt es nunmehr ein graues, krystallinisches Pulver dar (ca. 45 g), welches für die weitere Verarbeitung genügend rein ist, für die Analyse jedoch aus siedendem Eisessig umkristallisiert wurde:

Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
	I.	II.
C      63.83	63.38	— pCt.
H      3.55	3.67	— •
N      9.93	—	10.28 •

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf

*o*-Nitrobenzylphthalimid, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.N:C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Die neue Verbindung stellt glänzende, wohl ausgebildete Prismen dar, schmilzt bei 217.5—219° und löst sich schwer in siedendem Eisessig (ca. 18 Th.), noch schwieriger in heißem Alkohol. Die Ausbeute beträgt ca. 90 pCt. der Theorie.

Zur Ueberführung in *o*-Nitrobenzylamin erhitzt man 15 g *o*-Nitrobenzylphthalimid mit 60 ccm rauchender Salzsäure 2 Stunden auf 190 bis 200°; das Reactionsproduct, ein Krystallbrei, wird mit kaltem Wasser verdünnt, die abgeschiedene Phtalsäure abfiltrirt und das Filtrat bis zur Krystallhaut eingeengt; beim Erkalten schiessen zoll-lange, glänzende Nadeln von *o*-Nitrobenzylaminchlorhydrat, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>.HCl, an, welche bei 100° getrocknet ergaben 19.01 pCt. Chlor; berechnet 18.83 pCt. Chlor. Aus der Mutterlauge wird der geringe Rest des Salzes in weniger reinem Zustande gewonnen. Das Salz ist leicht in Wasser, schwerer in concentrirter Salzsäure löslich. Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung desselben mit festem Kali so hebt sich

*o*-Nitrobenzylamin, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, als ölige Schicht an die Oberfläche; die Base ist nicht in concentrirter Kalilauge, leicht in Wasser löslich, erheilt demselben stark alkalische Reaction, erstarrt an der Luft, indem sie Kohlensäure anzieht, und zersetzt sich vollständig bei der Destillation unter Ammoniakentwicklung und Bildung eines rothen Harzes, wobei gleichzeitig der Geruch nach Anthranil auftritt. Es wurde deshalb statt der freien Base das Platin-salz analysirt, welches sich aus heißer Lösung in bernsteingelben, derben Prismen von der Formel (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 2H<sub>2</sub>O abscheidet.

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
Wasser <sup>1)</sup> 4.81	5.07	5.11	— pCt.
Platin <sup>2)</sup> 27.21	—	—	27.19 •

<sup>1)</sup> Bei 100° ausgetrieben.

<sup>2)</sup> Im wasserfreien Salz.

Eine wässrige Lösung der Base giebt mit Pikrinsäure ein schwerlösliches, feinnadliges Pikrat.

*o*-Nitrobenzylacetamid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ , scheidet sich in farblosen, bei  $97-99^\circ$  schmelzenden Nadeln ab, wenn man das Chlorhydrat (5 g) mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 2.5 g Natriumacetat eine Stunde im Wasserbade erhitzt, das Gemisch mit Wasser aufkocht, filtrirt und erkalten lässt. Die Analyse ergab:

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
N 14.43	14.89 pCt.

Um aus der Nitrobase das entsprechende Diamin zu bereiten, trägt man in eine erwärmte Mischung von 50 g Zinn und 150 ccm concentrirte Salzsäure 20 g Nitrobenzylaminchlorhydrat portionsweise ein, wobei die Flüssigkeit jedesmal stürmisch aufkocht; darauf wird das Ganze noch eine Stunde auf  $100^\circ$  erwärmt, dann verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, und das Filtrat auf dem Wasserbade völlig eingedampft, wobei eine leichtlösliche, krümliche Salzmasse hinterbleibt, welche im Wesentlichen aus salzaurem

*o*-A midobenzylamin, (*o*-Benzylendiamin),  
 $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)(\text{NH}_2)_2$ ,

besteht. Aus der concentrirten wässerigen Lösung lässt sich durch festes Kali die freie Base als dunkles Oel abscheiden; letzteres erstarrt zu einer strahlig-krystallinischen Masse, löst sich leicht in Wasser mit alkalischer Reaction, zieht Kohlensäure aus der Luft an und ist mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. Bei der Destillation zerfällt es partiell unter Ammoniakabspaltung; dabei geht ein Theil ( $\frac{1}{2}-\frac{2}{3}$ ) zwischen  $253-260^\circ$  über, welcher zu einer um  $50^\circ$  schmelzenden farblosen Krystallmasse erstarrt, aber ebenfalls noch kein ganz reines Product darstellt, da es beim Aufbewahren anhaltend Ammoniak ausschüttet. Es wurde deshalb von der Analyse der Base Abstand genommen und statt ihrer nachfolgende Salze analysirt.

Das primäre Chlorhydrat,  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ , fällt in farblosen Schuppen aus, wenn man die wässrige Lösung der Base mit Salzsäure genau neutralisiert, zur Trockniss eindampft, den Salzrückstand in siedendem absolutem Alkohol auflöst und die Lösung erkalten lässt. Die  $100^\circ$  getrocknete Substanz ergab:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$
	I.	II.	III.	
Cl	22.52	22.35	—	22.40 pCt.
N	—	—	17.29	17.67 »

Die wässrige Lösung des vorstehenden Salzes ist neutral gegen Lakmus.

**Das Pikrat**,  $C_7H_{10}N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$ , scheidet sich als schwerlöslicher Niederschlag beim Vermischen einer Lösung des vorstehenden Salzes mit Pikrinsäurelösung ab; aus Alkohol umkrystallisiert gab er citronengelbe Nadeln, deren Verbrennung zu folgenden Werthen führte:

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_5O_7$	Gefunden	
I.	II.	
C 44.44	44.70	— pCt.
H 3.70	3.82	— >
N 19.94	—	19.79 >

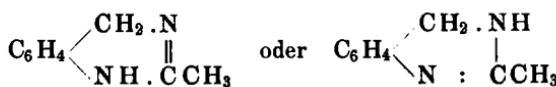
**Das secundäre Chlorhydrat**,  $C_7H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ , wird in Krystalschuppen erhalten, wenn man das oben erwähnte, durch Reduction aus der Nitrobase gewonnene, rohe, salzaure Salz aus heissem Alkohol umkrystallisiert:

Berechnet für $C_7H_{10}N_2 \cdot 2HCl$	Gefunden	
I.	II.	
Cl 36.41	36.07	— pCt.
N 14.36	—	14.47 >

Die Lösung dieses Salzes röthet Lakmuspapier (während diejenige des primären Salzes neutral ist); sie gibt mit Platinchlorid ein gelbes, in wohl ausgebildeten, kleinen Krystallen anschissendes Platin-doppelsalz.

Da das vorliegende Amidobenzylamin der Orthoreihe angehört, so lag es nahe zu versuchen, ob die Base nach Art anderer *o*-Diamine, in denen beide Amidogruppen allerdings direct am Phenulkern stehen, mit Säuren Anhydroproducte liefern würde. Die Versuche haben vorläufig noch nicht zum erstrebten Ziele geführt; es wurde vielmehr Folgendes beobachtet:

1) *o*-Nitrobenzylacetamid (siehe oben) gibt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure *o*-Amidobenzylamin, d. h. es wird Acetyl abgespalten und nicht etwa eine Verbindung



gebildet.

2) Ebensowenig entsteht ein derartiger Anhydrokörper, wenn man freies *o*-Amidobenzylamin oder eines der beiden Chlorhydrate mit Essigsäureanhydrid (und Natriumacetat) erhitzt; man erhält vielmehr in allen drei Fällen

**Diacetyl-*o*-amidobenzylamin**,  $C_7H_6N_2H_2(C_2H_5O)_2$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung wird z. B. 1 g secundäres Amidobenzylaminchlorhydrat mit 1 g Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $100^{\circ}$  erhitzt, dann mit Wasser aufgekocht, die Lösung alkalisch gemacht und mit Chloroform geschüttelt. Letz-

teres hinterlässt beim Verdunsten eine krystallinische Masse, welche aus siedendem Benzol in feinen resp. flachen Nadeln anschiesst. Diese Krystalle schmelzen bei 136—137°, lösen sich schwer in Aether und leicht in warmem Wasser; ihre wässerige Lösung wird durch Pikrinsäure nicht gefällt und reagirt nicht alkalisch.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden		für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>
	I.	II.	Berechnet
C	64.89	—	64.08 pCt.
H	7.17	—	6.80 >
N	—	13.55	13.60 >

Die salzaure Lösung des Diacetylproductes liefert mit Platinchlorid derbe, rothgelbe Krystalle von der Zusammensetzung



	Berechnet	Gefunden
Pt	23.63	23.64 pCt.

#### 4. o-Cyanbenzylchlorid<sup>1)</sup> und Phtalimidkalium.

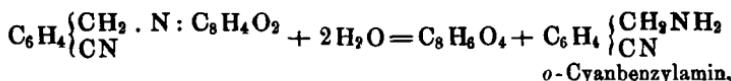
Eine innige Mischung von 7 Theilen o-Cyanbenzylchlorid und 9 Theilen Phtalimidkalium wird im offenen Kölbchen langsam von 100 bis auf 120° im Paraffinbade erhitzt. Nach etwa 1/2 Stunde ist die anfangs breiige Masse hart geworden und damit die Reaction beendet. Das Product wird mit Wasser ausgekocht und der ungelöste Rückstand in siedendem Eisessig gelöst; beim Erkalten desselben krystallisiert in grossen, bei 181—182° schmelzenden Prismen



Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden	
	I.	II.
C 73.28	73.35	— pCt.
H 3.82	3.92	— >
N 10.69	—	10.92 >

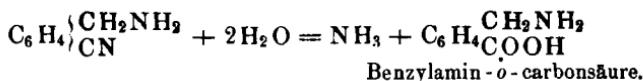
Auch dieser Körper wird wie die zuvor beschriebenen Phtalimidderivate durch zweistündige Digestion mit rauchender Salzsäure (4 ccm pro 1 g Substanz) unter Abspaltung von Phtalsäure zerlegt; die Untersuchung der von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirten wässerigen Lösung erschien aus folgendem Grunde von besonderem Interesse.

Die Einwirkung war entweder erfolgt lediglich analog den früher beschriebenen Umsetzungen:

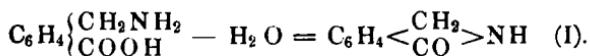


<sup>1)</sup> Vergl. die vorangeh. Mittheilung von Gabriel und Otto.

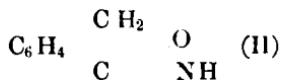
oder es war gleichzeitig unter dem Einfluss der Salzsäure die Cyangruppe in die Carboxylgruppe übergeführt worden:



Letztere Säure könnte sich aber als o-Säure anhydrisiren im Sinne der Gleichung:



Als ein Anhydrid dieser Constitution lässt sich das durch Reduction des Phtalimids entstehende Phtalimidin<sup>1)</sup> auffassen, welchem jedoch nach Gräbe's Ansicht wahrscheinlicher die Formel,



zukommt. Enthielt nun das in Rede stehende salzaure Filtrat Phtalimidin, so war dagegen Formel I für die Base nachgewiesen. — Der Nachweis des Phtalimidins ist leicht: es wird durch salpetrige Säure in eine bei 156—157° schmelzende Nitrosoverbindung übergeführt, welche beim Erwärmen mit Natronlauge in Stickstoff und Phtalid zerfällt (Gräbe).

Als nun eine Probe der fraglichen Lösung mit Natriumnitrit versetzt wurde, fiel in der That Nitrosophtalimidin aus. Hiernach schien der Schluss berechtigt, dass Phtalimidin in der Lösung enthalten sei und ihm also die Constitutionsformel I zukommt.

Allein dieser Schluss ist falsch, da, wie aus dem folgendem erheilt, in der betr. Lösung gar kein fertiggebildetes Phtalimidin existirt.

Dampft man nämlich das mehrfach erwähnte, salzaure Filtrat von der Phtalsäure auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein sytupöses, beim Erkalten erstarrendes Chlorhydrat einer neuen Base. Die wässrige, concentrirte Lösung desselben giebt mit Kali übersättigt eine Emulsion, welche man mit Aether mehrfach ausschüttelt; die Extracte hinterlassen, bei milder Wärme verdunstet, eine fast farblose, ölige Base, welche beim Reiben krystallinisch erstarrt, sich leicht in kaltem Wasser mit alkalischer Reaction löst und Kohlensäure anzieht. In der Hitze zersetzt sie sich leicht; schon auf dem Wasserbade wird sie dunkelbraun und büsst ihre Wasserlöslichkeit partiell ein. Statt der freien Base wurden desshalb die beiden folgenden Salze analysirt.

Das Pikrat,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ , fällt als schwer lösliche, gelbe, krystallinische Fällung, wenn man die Lösung des Chlorhydrates mit wässriger Pikrinsäure versetzt:

<sup>1)</sup> Gräbe, diese Berichte XVII, 2578.

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>7</sub> N <sub>5</sub>	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 46.54	46.72	—	— pCt.
H 3.05	3.20	—	— ,
N 19.39	—	19.18	19.54 ,

Das Chlorhydrat, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>.HCl + H<sub>2</sub>O, scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur wässrigen Lösung des Chlorhydrates in glänzenden Nadeln aus, welche bei 100° trübe werden unter Angabe von Wasser (ber. 9.65, gef. 10.14 pCt. H<sub>2</sub>O); getrocknet ergaben sie bei der Analyse:

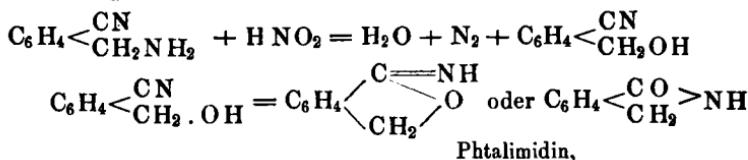
Berechnet	Gefunden
Cl 21.07	21.05 pCt.

(Das Platinsalz der Base bildet eine pulvrig-krystallinische und schwerlösliche Fällung.)

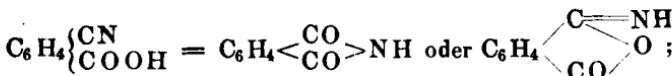
Die vorliegende Base ist mithin nicht Phtalimidin, welches bei 150° schmilzt, sich wenig in kaltem Wasser löst und kein schwerlösliches Pikrat bildet, sondern



Die oben erwähnte Entstehung von Nitrosophtalimidin aus der salzauren Cyanbenzylaminlösung und Natriumnitrit erklärt sich hier nach wie folgt:



d. h. es wird das *o*-Cyanbenzylamin durch salpetrige Säure in *o*-Cyanbenzylalkohol übergeführt, und dieser lagert sich in Phtalimidin um, in analoger Weise, wie man nach Sandmeyer<sup>1)</sup> bei einer Reaction, welche *o*-Cyanbenzoësäure liefern sollte, Phtalimid erhält:



das entstandene Phtalimidin liefert dann mit einem zweiten Molekül Salpetrigäsäure die Nitrosoverbindung.

Da die Frage nach der Constitution des Phtalimidins (resp. Phtalimids) durch die vorangehenden Beobachtungen nicht zur Entscheidung gebracht war, so wurden nunmehr Versuche angestellt, den der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{matrix} > \text{NH}$  entsprechenden Körper darzustellen. Gelang diese Darstellung und erwies sich der Körper identisch

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1499.

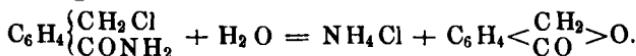
mit dem Phtalimidin, so war eben jene Formel (I) auch für das Phtalimidin nachgewiesen; war er dagegen verschieden vom Phtalimidin, so konnte letzterem nur Formel II (s. oben) zukommen.

Als Ausgangsmaterial diente das in der vorangehenden Mittheilung beschriebene *o*-Cyanbenzylchlorid. 1 g des Chlorides wird in 4 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 80—90° erhalten und dann unter Kühlung in Wasser gegossen, wobei ein Krystallbrei entsteht. Letzterer wird abfiltrirt, ausgewaschen und über Schwefelsäure oder bei ca. 50—60° getrocknet. Für die unten beschriebene Umsetzung ist die Substanz zwar genügend rein, der für die Analyse bestimmte Antheil wurde jedoch in etwas heissem Alkohol schnell gelöst und schied sich zum kleinen Theil beim Erkalten in feinen Nadeln aus, welche schnell abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Der Chlorbestimmung zufolge liegt

*o*-Chlormethylbenzamid,  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CONH}_2$ , vor.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{NClO}$	Gefunden
Cl 20.94	20.56 pCt.

Die Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser; ihr Staub reizt heftig zum Niesen und zu Thränen. Sie wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol grösstentheils unter Bildung von Phtalid und Salmiak zerlegt:



Erhitzt man die Verbindung allmählich, so beginnt sie bei ca. 100° vorübergehend zu sintern und schmilzt alsdann bei ca. 190°; taucht man sie dagegen in ein 180° warmes Bad, so schmilzt sie, um gleich darauf zu erstarren und alsdann bei ca. 190° zu schmelzen: sie erleidet demnach durch Hitze eine Umsetzung, über deren Verlauf folgender Versuch Rechenschaft giebt.

Rohes Chlormethylbenzamid wird im Paraffinbade allmählich bis auf 150—160° erhitzt, bis eine Probe der zusammengesinterten, wenig gefärbten Masse sich in kaltem Wasser völlig löslich erweist, was nach ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde der Fall ist. Darnach wird das Product in lauwarmem Wasser gelöst, die Lösung von geringen Mengen Harz abfiltrirt und mit festem Kali versetzt, wobei eine bräunlich gefärbte, eigenthümlich riechende, ölige Base an die Oberfläche steigt. Da die Substanz bei der Destillation sowohl unter gewöhnlichem wie unter verminderter Druck unter Ammoniakentwickelung und Bildung einer schwarzen theerigen Masse zerfällt, so wurde statt der freien Base ihr Pikrat und ihr Chloroplatinat analysirt; dabei ergab sich für die Base die Formel  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ .

Das Pikrat  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$  scheidet sich als schwerlösliches, fein krystallinisches, gelbes Pulver aus, wenn man die ver-

dünnte, salzaure Lösung der Base mit wässriger Pikrinsäure versetzt; das Salz schmilzt unter vorangehender Erweichung bei ca. 220°; die Analyse lieferte folgende Werthe:

Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	I.	Gefunden	II.	III.
C      46.41	45.85	46.84	—	pCt.
H      2.76	3.02	3.31	—	•
N      15.47	—	—	15.75	•

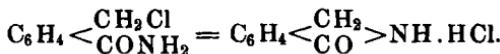
Das Chloroplatinat, (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, orangegelbe, flache, spitze Nadeln, scheint mit 2 H<sub>2</sub>O zu krystallisiren (H<sub>2</sub>O ber. 5.06, gef. 5.23 pCt.) und zeigte nach dem Trocknen bei 100° einen Platin gehalt von 28.81 pCt.; berechnet 28.74 pCt. Platin.

Die neue Base ist mithin isomer aber nicht identisch mit Phtal imidin und möge daher

### Pseudophthalimidin, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO

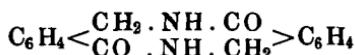
genannt werden.

Die Bildung ihres Chlorhydrates durch Umlagerung des o-Chlor methylbenzamids erklärt sich am einfachsten im Sinne der Gleichung:



Man kann sich indess nicht verhehlen, dass die angenommene Moleculargrösse des Pseudophthalimidins, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO, angesichts der Unmöglichkeit, die Dampfdichte zu nehmen, weiterer Stützen bedarf, ehe man sich entschliesst, dem Phtalimidin definitiv die Constitution C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><<sub>CO</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>>NH abzusprechen, weil diese Formel dem Pseudophthalimidin zukomme. Der Zerfall des letzteren bei der Destillation kann allerdings nicht als schwerwiegendes Moment gegen die einfachste Formel C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO aufgeführt werden, da auch Oxindol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub><<sub>NH</sub><sup>CH<sub>2</sub></sup>>CO, welches der Formel nach zur neuen Base in nächster Beziehung steht, nur in kleinen Mengen unzersetzt destillirt.

Unter Annahme eines doppelt so grossen Moleculargewichtes würde für das Pseudophthalimidin etwa die Formel •



zu wählen sein.

Bei den Versuchen, die Moleculargrösse des Pseudophthalimidins durch die Untersuchung von Derivaten zu ermitteln, wurde bis jetzt nur constatirt, dass die Substanz beim Kochen mit einem Gemisch von Phosphoroxy- und -pentachlorid und nachherigem Abblasen mit

Dampf *o*-Chlorbenzylcyanid liefert. Nach dem Kochen des Pseudo-phtalimidins mit Essigsäureanhydrid findet sich Phtalid in dem Reactionsprodukte.

5. Phtalimidkalium und *o*-Xylylbromid liefern die Phtalylverbindung des *o*-Xylylamins,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \text{NH}_2$ . Ueber diese Base und ihre Derivate wird Hr. stud. Hans Strassmann berichten.

**474. Richard Otto: Ueber die Einwirkung von Cyanurchlorid und Chlorcyanurdiamid auf Phenole der höheren Reihen.**

[Aus dem Berl. Univers.-Labor. No. DCLXXXI.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Im Anschluss an Hrn. A. W. Hofmann's Untersuchung »Zur Geschichte der Cyanursäureäther<sup>1)</sup> habe ich einige Versuche angegestellt, deren Resultate in Kürze hier mitgetheilt werden mögen.

**Tri-*p*-nitrophenylcyanurat.**

Dieser Körper wird erhalten, wenn man in 8 ccm rothe rauchende Salpetersäure unter starker Abkühlung, 1 g Phenylcyanurat in sehr kleinen Portionen einträgt. Auf allmählichen Zusatz von Wasser scheiden sich alsdann gelblich weisse Flocken aus, welche sich mässig in heissem Wasser und verdünntem Alkohol, leicht in Eisessig lösen und daraus in schwach gelb gefärbten Täfelchen vom Schmp. 194° krystallisiren. Beim Kochen mit Natronlauge löst sich die Substanz allmählich mit gelber Farbe. Der Formel:



entsprechend gab der Körper bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet	Versuch	
	I.	II.
C      51.22	51.59	— pCt.
H      2.44	2.87	— →
N      17.08	—	17.11 →

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Durch mehrstündigtes Erhitzen mit Salzsäure am Rückflusskühler geht der Körper unter Aufnahme von 3 Molekülen Wasser in Cyanursäure und *p*-Nitrophenol vom Schmp. 114° über.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2061.