

591. S. Gabriel und H. Hendess: Ueber einige Benzylverbindungen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXXXIX.]

(Eingegangen am 5. October.)

I. Einwirkung von *m*-Nitrobenzylchlorid auf Phtalimidkalium¹⁾.

Eine innige Mischung von 1.7 g *m*-Nitrobenzylchlorid und 2 g Phtalimidkalium wird im Paraffinbade auf 120° solange (ca. 1 Stunde) erhitzt, bis die anfangs breiige Masse zu einem harten Kuchen erstarrt ist. Darnach kocht man das Product mit Wasser aus, löst es in siedendem Alkohol oder Eisessig und gewinnt beim Erkalten der Lösung feine, bei 155° schmelzende, wenig wasserlösliche Nadeln von *m*-Nitrobenzylphtalimid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4 \text{O}_2$.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
C 63.83	63.67 pCt.
H 3.55	4.06 „

Die Ausbeute beträgt etwa 74 pCt. der theoretischen.

Durch 2stündiges Erhitzen mit 4 Theilen rauchender Salzsäure auf 200° liefert das Imid eine klare Lösung, welche beim Erkalten unter Abscheidung von Phtalsäure erstarrt; der Rohrinhalt wird mit kaltem Wasser vermischt, vom Ungelösten abfiltrirt, zur Trockniss eingedampft, mit kaltem Wasser aufgenommen, die filtrirte Lösung eingengt und mit concentrirter Salzsäure versetzt. Dabei scheiden sich schöne Nadeln aus. Dieselben stellen salzsaures

***m*-Nitrobenzylamin**

dar; erhitzt man sie nämlich (2 g) mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 0.5 g Natriumacetat $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Wasserbad, verdünnt darauf mit Wasser, filtrirt die erkaltete Lösung von geringen Mengen einer abgeschiedenen Materie und neutralisirt das Filtrat mit Ammoniak, so schießt

m-Nitrobenzylacetamid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHCOCH}_3$, in farblosen Nadeln an, welche bei 91° schmelzen und sich in heissem Wasser lösen.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	Gefunden
N 14.43	14.45 pCt.

Die isomere Orthoverbindung²⁾ schmilzt bei 97—99°, die Paraverbindung³⁾ bei 125°.

¹⁾ Vergl. S. Gabriel, über eine Darstellungsweise primärer Amine aus den entsprechenden Halogenverbindungen; diese Berichte XX, 2224.

²⁾ Gabriel, diese Berichte XX, 2229.

³⁾ Amsel und Hofmann, diese Berichte XIX, 1286.

Das Platinsalz des Nitrobenzylamins tritt in rhombischen Blättchen auf und ist, an der Luft getrocknet, wasserfrei:

Ber. für $(C_7H_8N_2O_2)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 27.21	27.34 pCt.

Trägt man das salzsaure Nitrobenzylamin portionsweise in ein heisses Gemisch von Zinn und Salzsäure ein, kocht die Lösung kurze Zeit, entzinnt sie mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat vom Schwefelzinn ein, so bleibt salzsaures

m-Amidobenzylamin (*m*-Benzylendiamin)

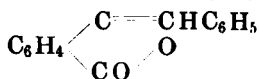
als krystallinische Masse zurück; sie löst sich in wenig Wasser und giebt mit festem Kali versetzt die freie Base als aufschwimmendes Oel, welches sich mit einem Gemisch von Chloroform mit Aether ausschütteln lässt und eine stark alkalisch reagirende wässrige Lösung giebt; letztere liefert mit Pikrinsäure versetzt ein in flachen Blättchen krystallisirendes schwerlösliches Pikrat und mit Platinchlorid gelbe Blättchen von

m-Amidobenzylaminchloroplatinat, $[C_7H_8(NH_2)_2]H_2PtCl_6$:

Berechnet	Gefunden
Pt 36.54	36.68 pCt.

II. Die Einwirkung der Phenylessigsäure auf Tetra- und Dichlorphtalsäureanhydrid

verläuft analog derjenigen auf Phtalsäureanhydrid; wie nämlich letzteres unter Auftreten von Kohlensäure und Wasser in Benzylidenphtalid¹⁾



übergeht, so werden aus den chlorirten Phtalsäureanhydriden die entsprechenden chlorirten Benzylidenphtalide erhalten.

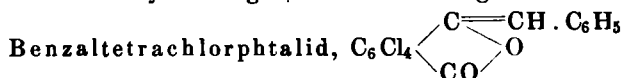
1. Tetrachlorphtalsäureanhydrid (10 Th.) wird mit fünf Theilen Phenylessigsäure und $\frac{1}{4}$ Theil Natriumacetat im Kölbchen erhitzt; es entweichen Kohlensäure und Wasser. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat resp. sehr träge geworden ist, lässt man die Masse erkalten, pulverisirt sie und kocht mit verdünnter Natronlauge aus. Der gelbe, ungelöste Rückstand wird nach dem Trocknen in heissem Benzol gelöst und beim Erkalten desselben in gelben, feinen Nadeln erhalten, welche oberhalb der Thermometergrenze schmelzen und dabei sublimiren, fast gar nicht von heissem Alkohol, Eisessig,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3470.

leichter von heissem Benzol und Nitrobenzol aufgenommen werden und bei der Analyse ergaben:

Ber. für $C_{15}H_5Cl_4O_2$	Gefunden
C 50.00	49.94 pCt.
H 1.69	2.00 „
Cl 39.44	39.80 „

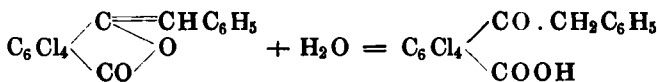
Die Chlorbestimmung wurde, da die Carius'sche Methode nicht zum Ziel führte, nach Schiff (Ann. Chem. Pharm. 195, 293) ausgeführt. Der Analyse zufolge ist die Verbindung:



In seinem Verhalten gegen Alkali stellt sich die Verbindung dem Benzylidenphtalid zur Seite. Dampft man sie nämlich mit Natronlauge stark ein, so erscheint auf der Oberfläche der Schmelze ein braungrünes Harz; letzteres wird herausgenommen, in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und mit Essigsäure übersättigt, wobei ein weisses Pulver ausfällt. Letzteres löst man in heissem Alkohol und versetzt dann mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung: es krystallisiren farblose, bei 175° schmelzende Nadeln aus, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen und nach dem Trocknen bei 100° (vom Krystallwasser befreit) folgende analytischen Werthe ergaben:

Ber. für $C_{15}H_5Cl_4O_3$	Gefunden
C 47.62	47.45 pCt.
H 2.12	2.20 „

Die Säure ist also nach der Gleichung:



entstanden, mithin als α -Tetrachlordesoxybenzoïn-*o*-carbonsäure¹⁾ aufzufassen.

Löst man die in Wasser aufgeschlämmte Säure mit kochendem Barytwasser, entfernt den Barytüberschuss durch Kohlensäure und filtrirt heiss ab, so fällt beim Erkalten das Barytsalz $(C_{15}H_7Cl_4O_3)_2Ba$ in schwach rosa gefärbten Nadeln aus:

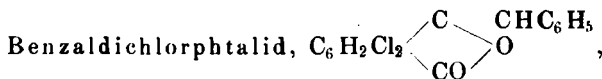
Berechnet	Gefunden
Ba 15.38	15.32 pCt.

2. Dichlorphtalsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 149 bis 151° ²⁾, welches wir dem Hause Monnet et Comp. in Lyon ver-

¹⁾ Diese Berichte XI, 1019; XVIII, 2447.

²⁾ Vergl. Le Royer, diese Berichte XX, Ref. 370.

danken, giebt unter den nämlichen Bedingungen, wie sie oben bei dem Tetrachlorphtalsäureanhydrid angegeben worden sind,



welches aus Eisessig in kleinen, braungelben Nadeln anschießt, bei 210° schmilzt und sich in Benzol sehr leicht löst.

Ber. für $C_{15}H_8Cl_2O_2$	Gefunden
Chlor 24.40	24.70 pCt.

Der Körper geht durch Behandlung mit Alkali (wie oben) in α -Dichlordesoxybenzoïn-*o*-carbonsäure, $C_{15}H_{10}Cl_2O_3$, über, welche aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln anschießt, bei 100° ihr Krystallwasser verliert und bei 117° schmilzt.

Ber. für $C_{15}H_{10}Cl_2O_3$	Gefunden
C 58.25	58.25 pCt.
H 3.24	3.50 „

592. Ad. Claus und V. Tornier: Zur Kenntniss der gebromten Chinoline.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 26. October.)

I. γ -Bromchinolin.

Ueber das von Claus und Collischonn¹⁾ aufgefundene γ -Bromchinolin — wir bezeichnen es so, wenn wir bisher den Stellungsnachweis auch nur soweit sicher führen konnten, dass das Brom an ein Kohlenstoffatom der Benzidinseite angelagert ist, — theile ich zunächst noch das folgende mit:

Das γ -Bromchinolin siedet bei $274-276^\circ$ ²⁾ (uncorr.) und erstarrt beim Abkühlen unter 0° C. zu einer krystallinischen Masse, welche nach dem Abpressen zwischen kaltem Fliesspapier wieder bei $12-13^\circ$ C. zerfliesst.

Das oxalsäure Salz krystallisirt aus Wasser in kleinen, meist sternförmig gruppirten Prismen, die bei 107° C. (uncorr.) schmelzen.

Das pikrinsäure Salz bildet einen lockern, hellgelben, aus feinen Nadelchen bestehenden Niederschlag, der sich beim Vermischen

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2763.

²⁾ Wir hatten in der ersten Mittheilung (l. c. 2763) $273-274^\circ$ C. als Siedepunkt angegeben.