

gène. On introduisit, en tout, 99 cm³ de solution alcoolique d'HCl et, après le traitement habituel, on recueillit les fractions suivantes:

0,12 mm. 1) 103—118°, 1,31 gr. 2) 115—127°, 1,43 gr. 3) 140—160°, 0,32 gr.

Résidus 0,16 gr.; total 3,22 gr. (forte diminution). Les trois fractions étaient bien cristallisées. La première ne contenait plus d'éthoxyle, la seconde en contenait 1,8% et la troisième 4,5%.

Les deux premières fractions donnèrent 1,43 gr. de semicarbazone du p. de f. net 183—183,5° et 1,50 gr. d'hydrocarbures cristallisés. La troisième fournit 0,16 gr. de semicarbazone du p. de f. 182—183°. La production de tant d'hydrocarbures provenait du fait que, pendant la moitié de la réaction, l'acide chlorhydrique tombait sur le zinc qui surnageait; il en résultait une concentration en HCl trop élevée.

Genève, Laboratoires de la maison *Firmenich & Cie.*
(successeurs de *Chuit, Naef & Cie.*)

228. Über Derivate von m-Xylylen-diamin

(59. Mitteilung über Stickstoff-Heterocyclen¹⁾)

von Paul Ruggli †, Esther Leupin und Hans Dahn.

(4. IX. 47.)

m-Xylylen-diamin (I), das wir in anderem Zusammenhang benötigten²⁾, wurde bisher nur von *R. Brömmel*³⁾ beschrieben. Er gewann die Verbindung nach einer praktisch nicht geeigneten Methode; daher musste ein anderes Verfahren ausgearbeitet werden. Dazu bewährte sich die Methode von *R. Posner*⁴⁾, das Phtalimid-Derivat zunächst alkalisch zur Phtalaminsäure zu verseifen und diese mit Salzsäure in das Amin-hydrochlorid zu verwandeln.

Die Base (I) wurde durch eine Reihe neuer Derivate gekennzeichnet; ausser dem schon von *R. Brömmel*⁵⁾ beschriebenen Di-acetat stellten wir ein Di-benzoat, Di-harnstoff- und Di-phenylthioharnstoff-Derivat und Di-hydrobromid her. Das Di-benzal-m-xylylen-diamin (III) liess sich durch katalytische Hydrierung mit *Raney-Nickel* in Alkohol in Di-benzyl-m-xylylendiamin (IV) überführen. Diese Substanz konnte auch auf einem schon früher eingeschlagenen Wege⁶⁾ aus Isophthalaldehyd und Benzylamin und nachfolgende katalytische Hydrierung des Kondensationsproduktes (V) gewonnen werden. Erwartungsgemäss war bei keiner dieser Hydrierungen eine weitergehende Wasserstoffaufnahme unter Benzylaminspaltung festzu-

¹⁾ 58. Mitteilung: *P. Ruggli †, B. Prijs*, Helv. **29**, 1684 (1946).

²⁾ Vgl. Diss. *J. Nordmann*, Basel 1945. Die dort beschriebene Base besitzt nicht die Konstitution von m-Xylylen-diamin.

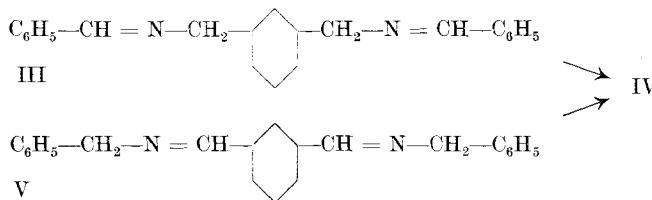
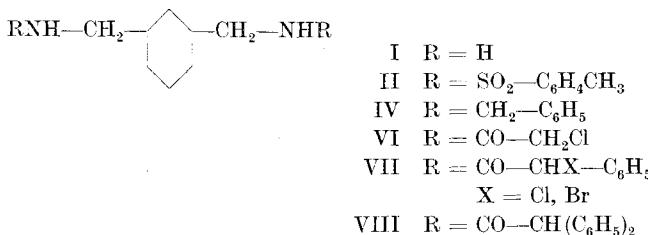
³⁾ B. **21**, 2705 (1888). ⁴⁾ B. **26**, 1858 (1893). ⁵⁾ loc. cit.

⁶⁾ Vgl. Diss. *Nordmann*, Basel 1945.

stellen: nur von tertiär gebundenen Stickstoffatomen werden Benzylgruppen unter den angewandten Bedingungen abgespalten¹⁾.

Um die Möglichkeit von Isochinolin-Ringschlüssen zu prüfen, stellten wir weitere Derivate des Xylylen-diamins (I) her. Es ist bisher nur ein System mit Benzylamin-Gerüst bekannt, das Isochinolin-Ringschlüsse geben kann: Benzylaminoacetal²⁾ bei Anwesenheit milder Oxydationsmittel. Zahlreiche Versuche³⁾ mit anderen Systemen hatten nicht zum Ziel geführt, oft jedoch ohne Prüfung, ob das Ausbleiben der Reaktion auf mangelnde Reaktionsfähigkeit des aromatischen Kerns oder der andern Komponente zurückzuführen ist.

Für eine solche Untersuchung schien uns die *Friedel-Crafts*'schen Reaktionen mit α -Halogen-carbonyl-Verbindungen des Benzylamin-Typus geeignet. Doch war das Halogen im Di-chloracetyl-m-xylylen-diamin (VI) für die Reaktion nicht beweglich genug. Dieses Ergebnis bestätigte die früher gemachte Beobachtung⁴⁾, dass einzelne Halogenatome neben Carbonylgruppen zu *Friedel-Crafts*'schen Umsetzungen nur dann befähigt sind, wenn sie zugleich einem Benzolkern benachbart sind.



Um ein solches System zu untersuchen, stellten wir Di-chlorphenacetyl-m-xylylen-diamin (VII) sowie die analoge Bromverbindung aus Xylylen-diamin (I) und den entsprechenden Säurehalogeniden her. In diesen Verbindungen reagiert das Halogen mit Benzol und Aluminiumchlorid normal; um die Struktur des so erhaltenen Bis-[diphenylacetyl]-m-xylylen-diamins (VIII) zu beweisen,

¹⁾ L. Birkofe, B. **75**, 429 (1942).

²⁾ E. Fischer, B. **26**, 764 (1893); **27**, 168 (1894); L. Rügheim. P. Schön, B. **42**, 2374 (1909).

³⁾ Literaturzusammenstellung vgl. Diss. E. Leupin, Basel 1947, S. 12.

⁴⁾ P. Ruggli †, H. Dahn und J. Wegmann, Helv. **29**, 113 (1946).

bereiteten wir es noch direkt aus m-Xylylen-diamin und Di-phenyl-acetyl-chlorid. Ringschlussversuche mit diesen Halogenverbindungen (VII) verliefen jedoch negativ: unter Bedingungen, unter denen die Substanzen mit Benzol reagiert hatten, wurde beim Ringschlussversuch nur Ausgangsmaterial zurückhalten; bei höheren Temperaturen trat Zersetzung ein.

Zur Kontrolle wurden analoge Versuche auch mit Benzylamin durchgeführt: α -Chlor- und α -Brom-phenacetyl-benzylamin liessen sich zwar mit Benzol und Aluminiumchlorid leicht in Diphenylacetyl-benzylamin überführen, das auch aus Benzylamin und Diphenylacetyl-chlorid bereitet werden konnte. Ringschlussversuche gaben jedoch entweder Ausgangsmaterial oder harzige Zersetzungprodukte.

Diese Tatsachen zeigen, dass die Ringschlussreaktion ausbleibt, weil es dem Benzolkern des Benzylaminteils, nicht dagegen dem Halogen an Reaktionsfähigkeit fehlt.

Die Trägheit des Benzolkerns im Benzylamin und Xylylen-diamin lässt sich in Beziehung setzen zu den Substitutionseigenschaften des Benzylamins: ein Ringschluss unter den Bedingungen einer Friedel-Crafts'schen Reaktion stellt ja eine (kationische) Benzol-Substitution in o-Stellung dar. Von Substitutionsreaktionen am Benzylamin ist bisher einzige die (ebenfalls kationische) Nitrierung bekannt; am Benzylamin selbst und zahlreichen seiner am Stickstoff substituierten Derivate wurde sie gründlich untersucht¹⁾. In allen Fällen wurde gefunden, dass o-Substitution nur in ganz verschwindendem Maße auftritt. Die m-Substitution überwiegt; daneben ist in einigen Beispielen auch p-Substitution zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass die kationische Substitution in o-Stellung behindert ist; d. h. die Aminomethylgruppe ist kein Substituent 1. Ordnung im Sinne der klassischen Theorie. Das würde es verständlich machen, dass auch die Friedel-Crafts'sche Reaktion in o-Stellung, wie sie beim Ringschluss verlangt wurde, stark gehindert war.

Wir danken der CIBA-Stiftung für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

m-Xylylen-diamin (I).

Bis-(phtalimido)-m-xylool²⁾. 32 g ω,ω' -Dibrom-m-xylool und 40 g Phtalimid werden in einem Weithalskolben auf dem Babo-Trichter auf 200° Innentemperatur erhitzt; innerhalb 15 Minuten werden unter Rühren mit dem Thermometer 40 g gepulvertes, wasserfreies Kaliumcarbonat zugegeben. Darauf wird unter öfterem Umrühren noch 1½ Stunden auf 200–220° erhitzt, die festgebackene Masse nach dem Erkalten in eine Reibschale übergeführt, fein pulverisiert und mit 150 cm³ Wasser verrieben. Nach einer halben Stunde wird abgesaugt, die Masse noch mit 150 und 60 cm³ 10-proz. Natronlauge übergossen und einige Zeit stehen gelassen. Abgenutscht und auf Ton getrocknet zeigt

¹⁾ Nöltig, Bl. [4] 19, 336 (1916); C. K. Ingold und Mitarbeiter, Soc. 1925, 1800; 1926, 2440; 1927, 810; 1930, 431.

²⁾ R. Brömmel, B. 21, 2705 (1888).

die Substanz den Smp. 232—235°. Durch Auskochen mit je 150 cm³ Eisessig, Absaugen und Trocknen kann der Smp. auf 235—237° gesteigert werden. Ausbeute 33 g (69% der Theorie).

Verseifung. 33 g m-Xylylen-di-phtalimid (ca. 0,1 Mol) werden mit 120 cm³ 10-proz. Kalilauge (ca. 0,2 Mol) übergossen und auf dem Wasserbad erwärmt. In 4 Stunden tritt Lösung ein. Von einer minimalen Trübung wird filtriert und die Phtalaminsäure mit 40 cm³ konz. Salzsäure als honigartige Masse ausgefällt. Mit kaltem Wasser übergossen wird sie hart und körnig, so dass sie gepulvert und mit Wasser verrieben werden kann. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 38 g (Th. 38 g). Diese werden im Erlenmeyerkolben mit 350 cm³ konz. Salzsäure 8 Stunden auf dem Drahtnetz mit aufgesetztem Kühlerohr gekocht; darauf ist der körnige Niederschlag flockig geworden. Nach Abkühlen wird der Niederschlag (Phtalsäure und zurückgebildetes m-Xylylen-di-phtalimid) durch einen Glasfrittenfilter abgesaugt. Das Filtrat wird auf 70 cm³ eingedampft, nach dem Erkalten nochmals von Phtalsäure filtriert und hierauf völlig zur Trockne eingedampft. Rückstand 12 g m-Xylylen-diamin-hydrochlorid. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, wenn man das unveränderte Xylylen-di-phtalimid von der Phtalsäure durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge befreit. Zurück bleiben 9 g m-Xylylen-di-phtalimid.

Zur Reinigung werden 12 g des rohen Hydrochlorids in wenig Wasser gelöst, mit Äther im Scheidetrichter überschichtet und mit ca. 12 cm³ 4-n. Natronlauge versetzt, wobei sich ein Öl abscheidet, das mit insgesamt 500 cm³ Äther aufgenommen wird. Die Ätherlösung wird mit Natriumhydroxyd getrocknet und filtriert; dann wird in die Ätherlösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet, wobei das Hydrochlorid rein weiss ausfällt. Es wird von der Ätherlösung getrennt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute an reinem Produkt 7 g (55% der Theorie).

Das m-Xylylen-diamin-hydrochlorid bildet in reinem Zustand ein weisses krystallines Pulver. 0,1 g lösen sich bei Zimmertemperatur in 0,4 cm³ Wasser.

Freie Base (I). 12 g m-Xylylen-diamin-hydrochlorid werden in wenig Wasser gelöst, unter 100 cm³ Chloroform mit 75 cm³ 5-n. Natronlauge versetzt und viermal mit insgesamt 300 cm³ Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wird mit Kaliumhydroxyd getrocknet, das Chloroform abdestilliert und das zurückbleibende Diamin im Vakuum destilliert. Sdp. 14 mm 139—141°. Das Amin ist in Äther, Benzol und Wasser schwer, in Chloroform leicht löslich.

Derivate.

Di-hydrobromid. Aus dem Diamin (I) nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äthanol-Essigester, gelbliche Nadelchen vom Smp. 266°.

4,441; 4,242 mg Subst. gaben 5,271; 4,999 mg CO₂ und 1,958; 1,723 mg H₂O

4,978 mg Subst. gaben 0,395 cm³ N₂ (15,5°, 743 mm)

5,744 mg Subst. gaben 7,176 mg AgBr

C₈H₁₄N₂Br₂ Ber. C 32,29 H 4,73 N 9,40 Br 53,64%

Gef. , 32,37; 32,14 , 4,93; 4,54 , 9,81 , 53,44%

Di-acetyl-Derivat. 0,5 g m-Xylylen-diamin-hydrochlorid (0,005 Mol), 0,8 g wasserfreies Natriumacetat (0,01 Mol) und 5 cm³ Essigsäure-anhydrid (0,04 Mol) werden unter zeitweiligem Rühren zwei Stunden im Wasserbad erwärmt. Darauf wird in 150 cm³ Wasser gegossen, über Nacht gerührt, mit Ammoniak alkalisch gemacht (es scheidet sich dabei entgegen den Angaben von R. Brömmel¹⁾ kein Öl ab) und in insgesamt 200 cm³ Chloroform aufgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt eine weisse, strahlig krystalline Masse zurück, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus viel Benzol unter Zusatz von wenig Methanol den Smp. 134—135° zeigt.

4,040 mg Subst. gaben 9,703 mg CO₂ und 2,631 mg H₂O

3,268 mg Subst. gaben 0,372 cm³ N₂ (22°, 738 mm)

C₁₂H₁₆O₂N₂ Ber. C 65,43 H 7,32 N 12,72%

Gef. , 65,54 , 7,29 , 12,42%

¹⁾ loc. cit.

Di-benzoyl-Derivat. 1 g Amin (I) wird mit 0,5 cm³ Benzoylchlorid versetzt, wobei zur Milderung der heftigen Reaktion in Eiswasser gekühlt wird. Dann werden 0,5 cm³ Pyridin zugesetzt und ¾ Stunden im Wasserbad erwärmt, in 50 cm³ Salzsäure gegossen und abgesaugt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol Smp. 172°

4,612 mg Subst. gaben 13,091 mg CO₂ und 2,427 mg H₂O

C₂₂H₂₀O₂N₂ Ber. C 76,62 H 5,85%

Gef. „ 77,46 „ 5,88%

m-Xylylen-di-harnstoff. 2 g reines Amin-hydrochlorid (ca. 0,01 Mol) werden in 4 cm³ Wasser gelöst, mit einer Lösung von 1,7 g (ca. 0,02 Mol) Kaliumcyanat in 2 cm³ Wasser versetzt und auf 60° erwärmt. Nach ca. 5 Minuten fällt ein weißer Niederschlag aus, welcher filtriert und mit warmem Wasser nachgewaschen wird. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol liegt der Smp. bei 203°.

4,560 mg Subst. gaben 9,145 mg CO₂ und 2,185 mg H₂O

C₁₀H₁₄O₂N₂ Ber. C 54,05 H 6,35%

Gef. „ 54,73 „ 5,36%

Die Substanz ist selbst in der Siedehitze schwer in Äthanol, Methanol, Isopropylalkohol, Amylalkohol, Anisol, in Wasser etwas leichter löslich.

m-Xylylen-bis-phenylthioharnstoff. 2 Tropfen Xylylen-diamin werden auf dem Uhrglas mit Phenylsenföl verrieben, worauf sofort Krystallisation eintritt; mehrmals aus Äthanol und Methanol umkristallisiert schmilzt die Substanz bei 170°.

3,631 mg Subst. gaben 0,444 cm³ N₂ (26°, 740 mm)

C₂₂H₂₂N₄S₂ Ber. N 13,79 Gef. N 13,59%

ω, ω'-Bis-(p-toluolsulfamido)-m-xylol (II).

2,3 g (0,1 Mol) Natrium werden in 70 cm³ absolutem Äthanol gelöst und während einer Stunde auf eine Mischung von 10,56 g (0,04 Mol) ω,ω'-m-Dibrom-xylol und 19,3 g (0,1 Mol) p-Toluol-sulfamid-natrium getropft. Dann wird unter Röhren auf dem Wasserbad acht Stunden unter Rückfluss im Sieden gehalten. Vom Rückstand (hauptsächlich Natriumbromid) wird abgesaugt und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird dreimal mit je 60 cm³ schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht zur Entfernung des unumgesetzten p-Toluolsulfamids; der harzige Rückstand wird mit Benzol verrieben, wobei er pulvrig und weiß wird, dann auf Ton gestrichen und die gesamte Menge 6 g = 33% der Theorie dreimal aus Methanol umkristallisiert. Die Substanz sintert bei 147° und zeigt den Smp. 150–151°.

6,379 mg Subst. gaben 0,344 cm³ N₂ (14°, 745 mm)

C₂₂H₂₄O₄N₂S₂ Ber. N 6,30 Gef. N 6,29%

Durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde die Substanz nicht verändert; bei 50° trat bei längerer Einwirkungsdauer teilweise Verharzung ein.

Dibenzo-m-xylylendiamin (III).

1 g Amin (I) und 2 g Benzaldehyd (frisch destilliert) werden in benzolischer Lösung eine Stunde im Wasserbad erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden die zurückbleibenden Krystalle mit Sodalösung verrieben, abgenutscht und auf Ton gestrichen. Zur Analyse wurde dreimal aus Methanol umgelöst: 1,4 g reine Substanz vom Smp. 67°.

4,413 mg Subst. gaben 13,732 mg CO₂ und 2,591 mg H₂O

4,894 mg Subst. gaben 0,401 cm³ N₂ (24°, 742 mm)

C₂₂H₂₀N₂ Ber. C 84,58 H 6,45 N 8,96%

Gef. „ 84,91 „ 6,57 „ 9,19%

N, N'-Dibenzyl-m-xylylen-diamin (IV).

1,7 g Dibenzal-m-xylylendiamin wurden in 35 cm³ Äthanol bei Raumtemperatur mit ca. 2 g Raney-Nickel hydriert. Es wurden 248 cm³ H₂ (korrig.) aufgenommen. Das Produkt, ein zähes Öl, gab bei Zusatz von verdünnter Salzsäure ein krystallisiertes Hydrochlorid.

Perchlorat. 0,2 g Hydrochlorid werden in 3 cm³ Wasser gelöst und die klare Lösung mit 0,5 cm³ 60-proz. Perchlorsäurelösung versetzt; der bei 0° erhaltene Niederschlag bildet nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Perchlorsäure farblose Nadeln vom Smp. 217—218°.

3,920 mg Subst. gaben 7,309 mg CO₂ und 1,791 mg H₂O

6,113 mg Subst. gaben 0,306 cm³ N₂ (23°, 741,5 mm)

C₂₂H₂₈O₈N₂Cl₂ Ber. C 50,93 H 5,06 N 5,42%

Gef. „, 50,88 „, 5,11 „, 5,63%

Isophtalal-dibenzylamin (V).

2,6 g Isophtalaldehyd (20 mMol) werden mit 5 cm³ (48 mMol) Benzylamin in 10 cm³ Äther 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Ätherlösung wird mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wurde ein Teil direkt hydriert und der Rest im Vakuum destilliert. Bei 0,001 mm ging das Öl bei 200° stossweise über.

Hydrierung zu (IV). Das Kondensationsprodukt (V) wurde wie oben beschrieben in Alkohol mit Raney-Nickel bei Zimmertemperatur hydriert. Das erhaltene farblose Öl wurde in ein krystallisiertes Perchlorat verwandelt, das nach Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem aus (III) gewonnenen Dibenzyl-xylylendiamin-perchlorat (IV) identisch war.

N, N'-Di-chloracetyl-m-xylylendiamin (VI).

10 g m-Xylylendiamin-hydrochlorid (50 mMol) werden in 70 cm³ Benzol suspendiert, mit 13 g Chlor-acetyl-chlorid (100 mMol) versetzt und 20 Stunden unter Rühren am Rückfluss gekocht. Nach Erkalten wird filtriert und der Rückstand (10,4 g) mit 100 cm³ Wasser ausgekocht und wieder filtriert. Aus der wässrigen Mutterlauge lassen sich 7,0 g Ausgangsmaterial zurückgewinnen; der Rückstand (1,2 g = 30% der Theorie) wird zweimal aus Äthanol umkrystallisiert; danach liegt der Smp. bei 149—150°.

4,504 mg Subst. gaben 8,255 mg CO₂ und 1,938 mg H₂O

C₁₂H₁₄O₂N₂Cl₂ Ber. C 49,83 H 4,84%

Gef. „, 50,00 „, 4,81%

Ringschlussversuche. Beim Verreiben des Di-chloracetyl-m-xylylendiamins (VI) mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid und Erhitzen im Ölbad auf 205° verkohlte die Substanz; bei niedrigeren Temperaturen blieb das Ausgangsmaterial mit Aluminiumchlorid unverändert.

Umsetzungsversuch mit Benzol und Aluminiumchlorid. 0,5 g Di-chloracetyl-m-xylylen-diamin (VI) wurden in 10 cm³ Benzol gelöst und mit 1 g Aluminiumchlorid unter Rühren auf 70° erhitzt. Die wie üblich aufgearbeitete Masse erwies sich als Ausgangsmaterial.

N- α -Chlor-phenylacetyl-benzylamin.

1,2 cm³ Benzylamin (11 mMol) und 2 g Natriumhydroxyd in 15 cm³ Wasser und 2 cm³ Äther werden mit 4 cm³ α -Chlor-phenylacetylchlorid (bereitet aus Mandelsäure und Phosphorpentachlorid¹⁾) versetzt. Anfangs wird mit Eis gekühlt; eine halbe Stunde wird unter gelegentlichem Schütteln stehen gelassen bei etwa 20°. Der dicke gelbe Niederschlag wird abgesaugt. Aus 10 cm³ Methanol und 2 cm³ Wasser unter Zusatz von Tier-

¹⁾ H. Staudinger, B. 44, 536 (1911).

kohle, dann zweimal aus 5 cm³ Methanol umkristallisiert zeigt die Substanz den Smp. 96—97°.

5,774 mg Subst. gaben 0,297 cm³ N₂ (20°, 741 mm)
 $C_{15}H_{14}ONCl$ Ber. N 5,40 Gef. N 5,84%

N- α -Brom-phenacetyl-benzylamin.

1,1 g Benzylamin (10 mMol) werden nach und nach unter Kühlung mit 5 g (22 mMol) Brom-phenacetylchlorid (Sdp. 15 mm 117—118°; hergestellt aus Phenacetylchlorid und Brom) in 5 cm³ Benzol und 30 cm³ 2-n. Natronlauge versetzt. Es wird bis zum Verschwinden des Säurechloridgeruchs noch auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Aufnehmen in Benzol und Äther wird die org. Schicht mit Wasser gewaschen, über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Beim Anreiben des Rückstandes mit 5 cm³ Methanol erfolgt reichliche Krystallisation. Ausbeute 1,7 g (57% der Theorie). Es wird dreimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Smp. 97—98°.

3,948 mg Subst. gaben 8,534 mg CO₂ und 1,525 mg H₂O
 5,905; 5,691 mg Subst. gaben 0,256; 0,255 cm³ N₂ (22°, 735 mm; 24,5°, 741 mm)
 $C_{15}H_{14}ONBr$ Ber. C 59,20 H 4,64 N 4,61%
 Gef. „, 58,99 „, 4,32 „, 4,85; 5,00%

Umsatz mit Benzol und Aluminiumchlorid. 0,7 g Brom-phenacetyl-benzylamin werden mit 10 cm³ absolutem Benzol und 1,2 g Aluminiumchlorid zwei Stunden bei 60° gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Abdestillieren des Lösungsmittels ergibt sich ein rotes Öl, das über Nacht krystallisiert. Aus Methanol und Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, farblose Nadelchen vom Smp. 125—126° = Di-phenyl-acetyl-benzylamin.

4,594 mg Subst. gaben 14,023 mg CO₂ und 2,617 mg H₂O
 6,926 mg Subst. gaben 0,291 cm³ N₂ (23,5°, 743 mm)
 $C_{21}H_{19}ON$ Ber. C 83,68 H 6,36 N 4,65%
 Gef. „, 83,30 „, 6,37 „, 4,73%

N-Di-phenylacetyl-benzylamin.

2,9 (12,5 mMol) Di-phenylacetyl-chlorid, in Äther gelöst und mit 15 cm³ 2-n. Natronlauge vermischt, werden zu 0,92 g (9 mMol) Benzylamin in 12 cm³ 2-n. Natronlauge gegeben. Der weisse Niederschlag wird abgesaugt und aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Smp. 125°. Der Mischschmelzpunkt mit dem auf Friedel-Crafts'schem Wege aus Brom-phenacetyl-benzylamin und Benzol gewonnenen Produkt ergab keine Erniedrigung.

Ringschlussversuche.

Sowohl beim trockenen Erhitzen von Brom-phenacetyl-benzylamin mit Aluminiumchlorid (3 Stunden bei 110—120°) als auch in Nitrobenzol (2 Stunden Wassertemperatur) oder Tetrachlorkohlenstoff (1 Stunde bei 70°) wurden nur ölige oder harzige Produkte erhalten. Ebensowenig eignet sich Chlor-phenacetyl-benzylamin zu derartigen Versuchen.

N, N'- α -chlor-phenacetyl-m-xylendiamin (VII).

2,85 g α -Chlor-phenacetyl-chlorid (15 mMol) und 1,04 g m-Xylylen-diamin-hydrochlorid (5 mMol) werden unter Schütteln und Eiskühlung innerhalb 5 Minuten mit 20 cm³ 2-n. Natronlauge und Äther vermischt. Der flockige gelbe Niederschlag wird noch eine weitere halbe Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt und nach Filtrieren mit Natronlauge, Salzsäure und Wasser gewaschen. 2,2 g (99% der Theorie). Aus Methanol umkristallisiert schmilzt die Substanz bei 145—148°.

3,892 mg Subst. gaben 9,354 mg CO₂ und 1,864 mg H₂O
 5,901 mg Subst. gaben 0,359 cm³ N₂ (22°, 744 mm)
 $C_{24}H_{22}O_2N_2Cl_2$ Ber. C 65,29 H 5,27 N 6,35%
 Gef. „, 65,59 „, 6,74 „, 6,89%

N, N'-Di- α -brom-phenacetyl-m-xylylendiamin (VII).

1,04 g m-Xylylen-diamin-hydrochlorid (5 mMol) werden in 10 cm³ 2-n. Natronlauge kalt gelöst und innerhalb 5 Minuten mit 5 g Brom-phenacetyl-chlorid (22 mMol) in 5 cm³ Äther und 25 cm³ 2-n. Natronlauge unter Eiskühlung versetzt. Beim Schütteln bildet sich ein weisser Niederschlag, der sich rasch zusammenballt. 2,6 g (98% der Theorie). Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser liegt der Smp. bei 160—163°.

4,630 mg Subst. gaben 0,239 cm³ N₂ (20°, 742 mm)

C₂₄H₂₂O₂N₂Br₂ Ber. N 5,29 Gef. N 5,87%

Umsatz mit Benzol und Aluminiumchlorid. 1,1 g Di- α -bromphenacetyl-m-xylylen-diamin (VII) werden mit 1,1 g Aluminiumchlorid und 15 cm³ Benzol zwei Stunden bei 80° gehalten. Die schwarze Lösung wird auf Eis gegossen, wobei sie sich braun färbt. Nach üblicher Aufarbeitung können 0,8 g Niederschlag abgesaugt werden. Sie werden mehrmals aus Äthanol unter Zusatz von Tiere Kohle umkristallisiert; farblose Nadelchen vom Smp. 178° = N, N'-Bis-[di-phenylacetyl]-m-xylylen-diamin (VIII).

4,382 mg Subst. gaben 13,162 mg CO₂ und 2,586 mg H₂O

5,899 mg Subst. gaben 0,267 cm³ N₂ (23°, 743,5 mm)

C₃₆H₃₂O₂N₂ Ber. C 82,40 H 6,15 N 5,34%

Gef. „ 81,96 „ 6,55 „ 5,11%

N, N'-Bis-[di-phenylacetyl]-m-xylylen-diamin (VIII).

1,4 g Xylylen-diamin-hydrochlorid (67 mMol) werden in 50 cm³ 2-n. Natronlauge (100 mMol) suspendiert und abwechselnd mit 20 cm³ 2-n. Natronlauge und 4 g (30% Überschuss) Di-phenylacetyl-chlorid¹⁾, in Äther gelöst, allmählich versetzt. Zuerst wird unter Kühlung, dann bei etwa 20° bis zur Beendigung der Reaktion geschüttelt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Der Mischschmelzpunkt mit dem auf Friedel-Crafts'schem Wege gewonnenen Produkt ergab keine Erniedrigung.

Ringschlussversuche mit N, N'-Di-chlorphenacetyl-m-xylylen-diamin (VII) ergaben Ausgangsmaterial.

Die Mikroanalysen wurden im analytischen Laboratorium unsereres Institutes ausgeführt.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

¹⁾ E. Fourneau, V. Nicolitch, Bl. [4] 43, 1239 (1928).