

gène. On introduisit, en tout, 99 cm<sup>3</sup> 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-Heterocyclen<sup>1)</sup>)

von Paul Ruggli†, Esther Leupin und Hans Dahn.

(4. IX. 47.)

m-Xylylen-diamin (I), das wir in anderem Zusammenhang benötigten<sup>2)</sup>, wurde bisher nur von *R. Brömme*<sup>3)</sup> 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*<sup>4)</sup>, 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. Brömme*<sup>5)</sup> 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 Wege<sup>6)</sup> aus Isophtalaldehyd und Benzylamin und nachfolgende katalytische Hydrierung des Kondensationsproduktes (V) gewonnen werden. Erwartungsgemäss war bei keiner dieser Hydrierungen eine weitergehende Wasserstoffaufnahme unter Benzylaminspaltung festzu-

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

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

<sup>3)</sup> *B.* **21**, 2705 (1888).

<sup>4)</sup> *B.* **26**, 1858 (1893).

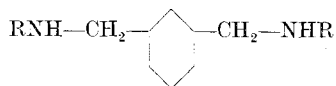
<sup>5)</sup> loc. cit.

<sup>6)</sup> Vgl. Diss. *Nordmann*, Basel 1945.

stellen: nur von tertiär gebundenen Stickstoffatomen werden Benzylgruppen unter den angewandten Bedingungen abgespalten<sup>1)</sup>).

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: Benzylaminoacetal<sup>2)</sup> bei Anwesenheit milder Oxydationsmittel. Zahlreiche Versuche<sup>3)</sup> 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 schienen uns die *Friedel-Crafts*'schen Reaktionen mit  $\alpha$ -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 Beobachtung<sup>4)</sup>, dass einzelne Halogenatome neben Carbonylgruppen zu *Friedel-Crafts*'schen Umsetzungen nur dann befähigt sind, wenn sie zugleich einem Benzolkern benachbart sind.



I R = H

II R =  $\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

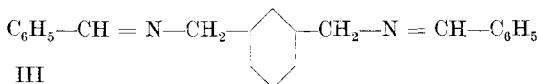
IV R =  $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$

VI R =  $\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$

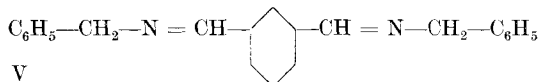
VII R =  $\text{CO}-\text{CHX}-\text{C}_6\text{H}_5$

X = Cl, Br

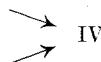
VIII R =  $\text{CO}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$



III



V



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,

<sup>1)</sup> L. Birkofer, B. **75**, 429 (1942).

<sup>2)</sup> E. Fischer, B. **26**, 764 (1893); **27**, 168 (1894); L. Rüggheim. P. Schön, B. **42**, 2374 (1909).

<sup>3)</sup> Literaturzusammenstellung vgl. Diss. E. Leupin, Basel 1947, S. 12.

<sup>4)</sup> 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 zurückerhalten; bei höheren Temperaturen trat Zersetzung ein.

Zur Kontrolle wurden analoge Versuche auch mit Benzylamin durchgeführt:  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Brom-phenacetyl-benzylamin liessen sich zwar mit Benzol und Aluminiumchlorid leicht in Diphenylacetylbenzylamin überführen, das auch aus Benzylamin und Diphenylacetylchlorid bereitet werden konnte. Ringschlussversuche gaben jedoch entweder Ausgangsmaterial oder harzige Zersetzungsprodukte.

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 einzig die (ebenfalls kationische) Nitrierung bekannt; am Benzylamin selbst und zahlreichen seiner am Stickstoff substituierten Derivate wurde sie gründlich untersucht<sup>1)</sup>. 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-xylo<sup>2)</sup>. 32 g  $\omega,\omega'$ -Dibrom-m-xylo<sup>2)</sup> 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 cm<sup>3</sup> Wasser verrieben. Nach einer halben Stunde wird abgesaugt, die Masse noch mit 150 und 60 cm<sup>3</sup> 10-proz. Natronlauge übergossen und einige Zeit stehen gelassen. Abgenutscht und auf Ton getrocknet zeigt

<sup>1)</sup> Nölting, Bl. [4] 19, 336 (1916); C. K. Ingold und Mitarbeiter, Soc. 1925, 1809; 1926, 2440; 1927, 810; 1930, 431.

<sup>2)</sup> R. Brömme, B. 21, 2705 (1888).

die Substanz den Smp. 232—235°. Durch Auskochen mit je 150 cm<sup>3</sup> Eisessig, Absaugen und Trocknen kann der Smp. auf 235—237° gesteigert werden. Ausbeute 33 g (69% der Theorie).

Verseifung. 33 g m-Xylylen-di-phthalimid (ca. 0,1 Mol) werden mit 120 cm<sup>3</sup> 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 Phthalaminsäure mit 40 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure 8 Stunden auf dem Drahtnetz mit aufgesetztem Kühlrohr gekocht; darauf ist der körnige Niederschlag flockig geworden. Nach Abkühlen wird der Niederschlag (Phthalsäure und zurückgebildetes m-Xylylen-di-phthalimid) durch ein Glasritzenfilter abgesaugt. Das Filtrat wird auf 70 cm<sup>3</sup> eingedampft, nach dem Erkalten nochmals von Phthalsäure 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-phthalimid von der Phthalsäure durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge befreit. Zurück bleiben 9 g m-Xylylen-di-phthalimid.

Zur Reinigung werden 12 g des rohen Hydrochlorids in wenig Wasser gelöst, mit Äther im Scheidetrichter überschichtet und mit ca. 12 cm<sup>3</sup> 4-n. Natronlauge versetzt, wobei sich ein Öl abscheidet, das mit insgesamt 500 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Wasser.

Freie Base (I). 12 g m-Xylylen-diamin-hydrochlorid werden in wenig Wasser gelöst, unter 100 cm<sup>3</sup> Chloroform mit 75 cm<sup>3</sup> 5-n. Natronlauge versetzt und viermal mit insgesamt 300 cm<sup>3</sup> Chloroform extrahiert. Die Chloroformlösung wird mit Kaliumhydroxyd getrocknet, das Chloroform abdestilliert und das zurückbleibende Diamin im Vakuum destilliert. Sdp. 147 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 CO<sub>2</sub> und 1,958; 1,723 mg H<sub>2</sub>O

4,978 mg Subst. gaben 0,395 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (15,5°, 743 mm)

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

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 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 cm<sup>3</sup> Essigsäure-anhydrid (0,04 Mol) werden unter zeitweiligem Rühren zwei Stunden im Wasserbad erwärmt. Darauf wird in 150 cm<sup>3</sup> Wasser gegossen, über Nacht gerührt, mit Ammoniak alkalisch gemacht (es scheidet sich dabei entgegen den Angaben von R. Brömme<sup>1)</sup> kein Öl ab) und in insgesamt 200 cm<sup>3</sup> Chloroform aufgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt eine weisse, strahlhig 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 CO<sub>2</sub> und 2,631 mg H<sub>2</sub>O

3,268 mg Subst. gaben 0,372 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 738 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 65,43 H 7,32 N 12,72%

Gef. „ 65,54 „ 7,29 „ 12,42%

<sup>1)</sup> loc. cit.

Di-benzoyl-Derivat. 1 g Amin (I) wird mit 0,5 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid versetzt, wobei zur Milderung der heftigen Reaktion in Eiswasser gekühlt wird. Dann werden 0,5 cm<sup>3</sup> Pyridin zugesetzt und  $\frac{3}{4}$  Stunden im Wasserbad erwärmt, in 50 cm<sup>3</sup> Salzsäure gegossen und abgesaugt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol Smp. 172°

4,612 mg Subst. gaben 13,091 mg CO<sub>2</sub> und 2,427 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 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 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, mit einer Lösung von 1,7 g (ca. 0,02 Mol) Kaliumcyanat in 2 cm<sup>3</sup> 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 Umkrystallisieren aus Äthanol liegt der Smp. bei 203°.

4,560 mg Subst. gaben 9,145 mg CO<sub>2</sub> und 2,185 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 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 umkrystallisiert schmilzt die Substanz bei 170°.

3,631 mg Subst. gaben 0,444 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (26°, 740 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Ber. N 13,79 Gef. N 13,59%

$\omega$ ,  $\omega'$ -Bis-(p-toluolsulfamido)-m-xylol (II).

2,3 g (0,1 Mol) Natrium werden in 70 cm<sup>3</sup> absolutem Äthanol gelöst und während einer Stunde auf eine Mischung von 10,56 g (0,04 Mol)  $\omega$ , $\omega'$ -m-Dibrom-xylol und 19,3 g (0,1 Mol) p-Toluol-sulfamid-natrium getropft. Dann wird unter Rühren 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 cm<sup>3</sup> 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 umkrystallisiert. Die Substanz sintert bei 147° und zeigt den Smp. 150–151°.

6,379 mg Subst. gaben 0,344 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (14°, 745 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 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.

Dibenzal-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, abgenutzt 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 CO<sub>2</sub> und 2,591 mg H<sub>2</sub>O

4,894 mg Subst. gaben 0,401 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (24°, 742 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> 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 cm<sup>3</sup> Äthanol bei Raumtemperatur mit ca. 2 g *Raney*-Nickel hydriert. Es wurden 248 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (korr.) aufgenommen. Das Produkt, ein zähes Öl, gab bei Zusatz von verdünnter Salzsäure ein krystallisiertes Hydrochlorid.

Perchlorat. 0,2 g Hydrochlorid werden in 3 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und die klare Lösung mit 0,5 cm<sup>3</sup> 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 CO<sub>2</sub> und 1,791 mg H<sub>2</sub>O

6,113 mg Subst. gaben 0,306 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 741,5 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 cm<sup>3</sup> (48 mMol) Benzylamin in 10 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> 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 CO<sub>2</sub> und 1,938 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Benzylamin (11 mMol) und 2 g Natriumhydroxyd in 15 cm<sup>3</sup> Wasser und 2 cm<sup>3</sup> Äther werden mit 4 cm<sup>3</sup> α-Chlor-phenylacetylchlorid (bereitet aus Mandelsäure und Phosphorpentachlorid<sup>1)</sup>) 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 cm<sup>3</sup> Methanol und 2 cm<sup>3</sup> Wasser unter Zusatz von Tier-

<sup>1)</sup> H. Staudinger, B. **44**, 536 (1911).

kohle, dann zweimal aus 5 cm<sup>3</sup> Methanol umkrystallisiert zeigt die Substanz den Smp. 96—97°.

5,774 mg Subst. gaben 0,297 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 741 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ONCl Ber. N 5,40 Gef. N 5,84%

#### N- $\alpha$ -Brom-phenacetyl-benzylamin.

1,1 g Benzylamin (10 mMol) werden nach und nach unter Kühlung mit 5 g (22 mMol) Brom-phenacetylchlorid (Sdp.<sub>15mm</sub> 117—118°; hergestellt aus Phenacetylchlorid und Brom) in 5 cm<sup>3</sup> Benzol und 30 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> Methanol erfolgt reichliche Krystallisation. Ausbeute 1,7 g (57% der Theorie). Es wird dreimal aus Methanol-Wasser umkrystallisiert. Smp. 97—98°.

3,948 mg Subst. gaben 8,534 mg CO<sub>2</sub> und 1,525 mg H<sub>2</sub>O

5,905; 5,691 mg Subst. gaben 0,256; 0,255 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 735 mm; 24,5°, 741 mm)

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>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 cm<sup>3</sup> 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 umkrystallisiert, farblose Nadelchen vom Smp. 125—126° = Di-phenylacetyl-benzylamin.

4,594 mg Subst. gaben 14,023 mg CO<sub>2</sub> und 2,617 mg H<sub>2</sub>O

6,926 mg Subst. gaben 0,291 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23,5°, 743 mm)

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>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 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge vermischt, werden zu 0,92 g (9 mMol) Benzylamin in 12 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge gegeben. Der weisse Niederschlag wird abgesaugt und aus Methanol-Wasser umkrystallisiert. 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. Ebenso wenig eignet sich Chlor-phenacetyl-benzylamin zu derartigen Versuchen.

#### N, N'-Di- $\alpha$ -chlor-phenacetyl-m-xylylendiamin (VII).

2,85 g  $\alpha$ -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 cm<sup>3</sup> 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 umkrystallisiert schmilzt die Substanz bei 145—148°.

3,892 mg Subst. gaben 9,354 mg CO<sub>2</sub> und 1,864 mg H<sub>2</sub>O

5,901 mg Subst. gaben 0,359 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 744 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. C 65,29 H 5,27 N 6,35%

Gef. „ 65,59 „ 6,74 „ 6,89%

N, N'-Di- $\alpha$ -brom-phenacetyl-m-xylylendiamin (VII).

1,04 g m-Xylylen-diamin-hydrochlorid (5 mMol) werden in 10 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge kalt gelöst und innerhalb 5 Minuten mit 5 g Brom-phenacetyl-chlorid (22 mMol) in 5 cm<sup>3</sup> Äther und 25 cm<sup>3</sup> 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 Umkrystallisieren aus Methanol-Wasser liegt der Smp. bei 160–163°.

4,630 mg Subst. gaben 0,239 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20°, 742 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> Ber. N 5,29 Gef. N 5,87%

Umsatz mit Benzol und Aluminiumchlorid. 1,1 g Di- $\alpha$ -bromphenacetyl-m-xylylen-diamin (VII) werden mit 1,1 g Aluminiumchlorid und 15 cm<sup>3</sup> 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 Tierkohle umkrystallisiert; farblose Nadelchen vom Smp. 178° = N, N'-Bis-[di-phenylacetyl]-m-xylylen-diamin (VIII).

4,382 mg Subst. gaben 13,162 mg CO<sub>2</sub> und 2,586 mg H<sub>2</sub>O

5,899 mg Subst. gaben 0,267 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (23°, 743,5 mm)

C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 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 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge (100 mMol) suspendiert und abwechselnd mit 20 cm<sup>3</sup> 2-n. Natronlauge und 4 g (30% Überschuss) Di-phenylacetyl-chlorid<sup>1)</sup>, 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 umkrystallisiert. 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 unseres Institutes ausgeführt.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

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