Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.

I. Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Hydramide;

von

M. Busch und Ludwig Leefhelm.

Nach den bei Schiffischen Basen gemachten Erfahrungen¹⁾ durfte man erwarten, daß Hydramide vermöge ihrer Kohlenstoffstickstoff-Doppelbindungen ebenfalls Magnesiumhalogenalkyl addieren würden. Dabei konnten mono- und dialkylierte Hydramide:

oder event. in sekundärer Reaktion durch hydrolytische Spaltung primäres Amin neben Aldehyd entstehen. Als Reaktionsprodukte bekamen wir stark basische Öle, die sich jedoch zumeist als Gemenge von primären und sekundären Basen erwiesen. So lieferte Hydrobenzamid z. B. mit Methylmagnesiumjodid neben α -Phenyläthylamin, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$, noch α, α -Diphenyldiäthylamin, $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2\text{NH}$. Dieser Befund zeigt an, daß Hydramide nicht nur zwei — ihren beiden C=N-Bindungen entsprechend, — sondern drei Moleküle Magnesiumhalogenalkyl aufnehmen können, der Vorgang sich also folgendermaßen abspielt:

¹⁾ Ber. 38, 1761; vergl. auch die folgende Abhandlung.
Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 77.

2 Busch u. Leefhelm: Einw. von Organomagnesiumverb.

Sehr bemerkenswert ist dabei, daß die Grignard-Verbindung sich hier nicht nur an die C=N-Gruppe legt, sondern — die Richtigkeit der heute geltenden Hydramid-Formel vorausgesetzt — auch die einfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff zu lösen vermag. Der Endeffekt der Reaktion ist also ganz analog wie bei der Reduktion des Hydrobenzamid mit Natriumamalgam in Alkohol, die nach den Untersuchungen O. Fischers¹⁾ neben Benzylamin zu Dibenzylamin führt.

Die quantitative Verfolgung des Prozesses lehrte weiterhin, daß die Reaktion unter Umständen auch auf die zunächst erwartete Addition von nur 2 Mol. Magnesiumhalogenalkyl beschränkt bleibt, wobei dann primäres Amin neben Aldehyd resultiert, z. B.:

¹⁾ Ber. 19, 748; Ann. Chem. 241, 329.

Beide Prozesse laufen neben einander her, mit zunehmender Größe des Alkyls der Magnesiumverbindung scheint die Reaktion sich jedoch mehr und mehr nach Gleichung II zu vollziehen und verläuft endlich bei Magnesiumhalogenaryl ausschließlich in diesem Sinne, d. h. es entsteht nicht die Spur sekundärer Base mehr. Dieses Ergebnis wird deutlich durch die nachfolgende Tabelle illustriert. Aus 15 g Hydrobenzamid erhielten wir bei jedesmaliger Anwendung von 3 Mol. der Grignard-Verbindung folgende Ausbeute an:

	primärer Base	sekundärer Base
MgCH_3J	2,8 g	6,7 g
$\text{MgC}_2\text{H}_5\text{J}$	5,1 g	6,2 g
$\text{MgC}_3\text{H}_7\text{J}$	7,9 g	1,8 g
$\text{MgCH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	6,1 g	6,4 g
$\text{MgC}_6\text{H}_5\text{Br}$	7,9 g	—
$\text{MgC}_{10}\text{H}_7\text{Br}$	11,1 g	—

Diese Zahlen können, abgesehen von den schon durch das Darstellungsverfahren bedingten Verlusten, keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, da, wie im experimentellen Teile näher dargelegt ist, die Versuchsergebnisse sehr von den Arbeitsbedingungen abhängen. Nach Möglichkeit haben wir die gleichen Bedingungen inne gehalten, vielleicht fällt aber das beim Benzylmagnesiumchlorid gewonnene Resultat aus dem oben angegebenen Grunde etwas aus dem Rahmen des Gesagten heraus. Mit Sicherheit ließ sich jedenfalls feststellen daß Magnesiumhalogenaryl nicht nach Gleichung I in Reaktion tritt.

Ein anormales Verhalten zeigte das Naphtylmagnesiumbromid insofern, als hier in beträchtlicher Menge Isoamarin als Nebenprodukt gewonnen wurde, das Grignard-Reagens also eine intramolekulare Umlagerung bewirkt im Sinne der Formeln:

Dieser Befund ist um so auffallender, als die in Frage stehende Umlagerung sonst nur bei hoher Temperatur (Er-

4 Busch u. Leefhelm: Einw. von Organomagnesiumverb.

hitzen des Hydrobenzamidchlorhydrats auf 240°) sich vollzieht, während wir bei unseren Operationen nicht über die Temperatur des siedenden Wassers hinausgingen. Beim Arbeiten mit anderen Magnesiumhalogenalkylen haben wir Isoamarin nicht oder nur in Spuren auffinden können.

Merkwürdigerweise machten sich beim Anishydramid analoge Verhältnisse wie beim Hydrobenzamid nicht geltend: Gleichgültig, unter welchen Bedingungen man arbeitete, aus der Reaktionsflüssigkeit ließ sich stets nur primäre Base isolieren. Von anderen Hydramiden haben wir noch Furfuramid und Hydrocinnamid herangezogen, die sich jedoch — und zwar besonders das letztere — der Reaktion so schwer zugänglich erwiesen, daß wir die Versuche abbrachen.

Experimentelles.

Hydrobenzamid und Methylmagnesiumjodid.

In einem geräumigen Rundkolben werden 3,6 g Magnesium (3 Mol.) mit ca. 150 ccm über Na getrocknetem Äther und 21,3 g Jodmethyl in Lösung gebracht, 15 g Hydrobenzamid (1 Mol.) langsam eingetragen und die Flüssigkeit noch kurze Zeit bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbad beim Sieden erhalten. Man destilliert die kirschrote Lösung dann bis zur völligen Entfernung des Äthers ab, erwärmt den zähflüssigen braunen Rückstand noch einige Zeit auf dem Wasserbad und digeriert ihn darauf zur Zerlegung der Magnesiumverbindungen mit Eiswasser. Nachdem die sehr lebhafte Reaktion vorüber, säuert man mit Salzsäure an und bläst den entstandenen Benzaldehyd mit Wasserdampf ab. Nunmehr wird die Flüssigkeit mit Natronlauge übersättigt, wobei sie sich blau färbt, und das entstandene Basengemenge mit Wasserdampf übergetrieben. Dem Destillat entzieht man die Basen durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther; beim Abdestillieren des mit Ätzkali getrockneten Auszugs bleibt ein basisches Öl zurück (11,8 g), das an der Luft Kohlensäure aufnimmt und dabei unter Carbonatbildung erstarrt.

Nunmehr wird das Rohprodukt der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen, wodurch sich hier, wie in den unten beschriebenen Fällen, die beiden entstandenen Basen, deren Siedepunkte ca. 100° auseinander liegen, glatt trennen lassen. Gleich bei der ersten Destillation geht die primäre wie die sekundäre Base innerhalb weniger Grade über, so daß nur ganz geringe Mittelfractionen sich ergeben.

Wir erhielten bei 18 mm Druck:

A) 2,8 g zwischen 84°—85°.

B) 6,7 g „ 169°—171°.

Fraktion A stellt ein wasserhelles Öl dar, das an der Luft CO₂ aufnimmt und einen nicht grade unangenehmen, spezifischen Geruch besitzt; mit Alkohol und Äther mischbar, ist es auch in Wasser etwas löslich. Das Produkt erwies sich als primäre Base, sein Chlorhydrat kristallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 157°, sein Sulfat in Blättchen vom Schmelzpunkt 172°; es ist identisch mit α -Phenyläthylamin¹⁾ C₆H₅.CH(NH₂).CH₃.

Fraktion B besteht aus dem bisher noch unbekannten

α - α -Diphenyldiäthylamin,

Diese Base bildet ein hellgelbes, ziemlich dickflüssiges Öl, das an der Luft kein Carbonat bildet. Leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum in Wasser.

0,2355 g Substanz gaben 13,7 ccm N bei 18° und 728 mm.

Berechnet für C₁₆H₁₉N:

N

6,22

Gefunden:

6,42 %.

Zur Charakterisierung der neuen Base haben wir folgende Derivate dargestellt.

Das

Diphenyldiäthylaminchlorhydrat, C₁₆H₁₉N.HCl,

schied sich aus Alkohol-Äther in diamantglänzenden Kriställchen ab. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol

¹⁾ Beilstein II, S. 538.

6 Busch u. Leefhelm: Einw. von Organomagnesiumverb.

erhielten wir schön ausgebildete Rhomboeder, die über 240° unzersetzt sublimieren. Das Salz ist in siedendem Alkohol ziemlich leicht, weniger in Wasser löslich.

0,2104 g Substanz gaben 10,1 ccm N bei 18° und 748 mm.

0,203 g Substanz gaben 0,109 g AgCl.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}NCl$:	Gefunden:
N	5,35	5,48 %
Cl	13,58	13,20 „

Benzoyldiphenyldiäthylamin, $[C_6H_5 \cdot CH(CH_3)]_2N \cdot COC_6H_5$.

Wird die Base nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid behandelt, so erhält man ein langsam kristallinisch erstarrendes Öl, das aus verdünntem Alkohol in weißen, seiden-glänzenden Nadeln anschießt, die bei 92° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

0,1271 g Substanz gaben 5,1 ccm N bei 18° und 732 mm.

	Berechnet für $C_{28}H_{32}ON$:	Gefunden:
N	4,26	4,46 %

α -Phenyl-b-diphenyldiäthylharnstoff,

aus Diphenyldiäthylamin und Phenylcyanat. Der Harnstoff kristallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden Prismen, die von Alkohol und Benzol in der Wärme leicht, schwerer von Äther aufgenommen werden. Schmelzp. 140°.

0,2035 g Substanz gaben 15,1 ccm N bei 18° und 729 mm.

	Berechnet für $C_{33}H_{34}ON_2$:	Gefunden:
N	8,14	8,21 %

Wendet man bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Hydrobenzamid nur die für zwei Moleküle berechnete Menge von ersterem an, so überwiegt in dem Reaktionsprodukt die primäre Base, das Phenyläthylamin, ganz bedeutend, vor allen Dingen dann, wenn die Reaktionsmasse nach dem Abdestillieren des Äthers nur noch kurze Zeit auf dem Wasserbad weiter erhitzt wird. Unter diesen Bedingungen erhielten wir das 6—7fache vom Gewicht der sekundären Base an primärer. Gleichzeitig stieg auch die Menge des zurückgebildeten Benzaldehyds, da die Reaktion jetzt vorwiegend, nach der eingangs unter II verzeichneten Gleichung verläuft,

andererseits naturgemäß auch ein Teil des angewandten Hydrobenzamid unangegriffen bleibt, bzw. später in Ammoniak und Benzaldehyd zerfällt.

Da bei den Versuchen mit anderen Magnesiumhalogenalkylen im wesentlichen das oben bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Hydrobenzamid beschriebene Verfahren inne gehalten werden konnte, so beschränken wir uns im Folgenden auf die bloße Wiedergabe der Versuchsergebnisse. Vorausgeschickt sei noch, daß, wenn nicht anderes bemerkt, bei den einzelnen Versuchen immer 15 g Hydramid mit der für 3 Mol. berechneten Menge Magnesiumhalogenalkyl in Anwendung kamen.

Hydrobenzamid und Äthylmagnesiumjodid.

Rohausbeute an Basengemenge 16 g. Unter 16 mm Druck erhielten wir als

I. Fraktion bei 99°—100°: 5,1 g α -Phenylpropylamin.

II. Fraktion bei 178°—180°: 6,2 g α - α -Diphenyldipropylamin.

Herr Rich. Hobein hat die Freundlichkeit gehabt, an vorstehendem Beispiel sowohl den Einfluß der Temperatur, wie auch der Quantität des angewandten Magnesiumhalogenalkyls auf den Verlauf der Reaktion etwas eingehender zu verfolgen.

Bei Versuch I wurde die Reaktionsmasse nach dem Abdestillieren des Äthers nur noch ganz kurz, d. h. bis zum ersten Aufschäumen auf dem Wasserbade erwärmt.

Bei Versuch II wurde nach dem Aufschäumen der Masse $\frac{1}{2}$ Stunde lang weiter erwärmt.

Bei Versuch III setzten wir das Erwärmen noch eine Stunde lang im Ölbad bei 110° fort.

Bei Versuch IV endlich wandten wir die für 6 Mol. berechnete Menge Äthylmagnesiumjodid an und ließen die Reaktionsmasse, nachdem der Äther entfernt, 3 Stunden lang auf dem Dampfbad stehen.

In der folgenden Tabelle sind zugleich die zurückgebliebenen Mengen Benzaldehyd mit angegeben.

	Benzaldehyd	Primäre Base	Sekundäre Base
Versuch I	4,6 g	9 g	0,5 g
„ II	3 g	6,3 g	1 g
„ III	1 g	7 g	2,5 g
„ IV	—	0,3 g	6 g

Die vorliegenden Zahlen können bei dem hier anzuwendenden Arbeitsverfahren (Wasserdampfdestillation, Ausschütteln großer Flüssigkeitsmengen mit Äther und fraktionierte Destillation) natürlich keinen Anspruch auf größere Genauigkeit machen, sie zeigen aber zur Genüge, daß der eingangs unter Gleichung II angeführte Prozeß, die Addition des dritten Moleküls Magnesiumhalogenalkyl hier wesentlich erst in zweiter Linie stattfindet, d. h. unter dem Einfluß längeren Erhitzens und höherer Temperatur, sowie eines Überschusses an Grignards Reagens. Letzteres lagert sich, wie ein besonderer Versuch lehrte, überhaupt erst bei Wasserbadtemperatur an das Hydramid an; wird nämlich die ätherische Reaktionsflüssigkeit direkt mit Wasser und Säuren behandelt, so lassen sich nur Spuren der oben genannten Basen aus der sauren Flüssigkeit gewinnen.

Das

α -Phenylpropylamin,

NH_2

ist bereits von Konowalow¹⁾ durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung gewonnen worden. Den vorliegenden kurzen Angaben fügen wir hinzu, daß das Amin ein wasserhelles Öl von eigenartigem Geruch darstellt, als kräftige Base an der Luft begierig Kohlensäure aufnimmt und sich in den gewöhnlichen organischen Solventien sehr leicht, wenig in Wasser löst. Das

Chlorhydrat, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl}$,

ist in Wasser wie Alkohol leicht löslich und kristallisiert aus letzterem in Nadeln vom Schmelzp. 194°.

¹⁾ Beilstein II, S. 549.

0,2094 g Substanz gaben 16,1 ccm N bei 21° und 726 mm.

	Berechnet für $C_9H_{14}NCl$:	Gefunden:
N	8,16	8,31 %.

Benzoyl- α -phenylpropylamin,

Glasglänzende, wasserhelle, flache Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzp. 115°—116°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in siedendem Wasser.

0,2075 g Substanz gaben 11,6 ccm N bei 23° und 735 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	5,86	6,08 %.

α -Phenyl-b-phenylpropylthioharnstoff,

aus Phenylpropylamin und Phenylsenföl. Der Harnstoff scheidet sich aus alkoholischer Lösung in zu Büscheln vereinigten flachen Nadeln oder Blättern ab, die bei 126°—127° schmelzen und von Alkohol wie Benzol in der Wärme ziemlich leicht, von Wasser nicht aufgenommen werden.

0,236 g Substanz gaben 0,213 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2S$:	Gefunden:
N	11,85	12,24 %.

Mit Benzolsulfochlorid in bekannter Weise behandelt, liefert das Phenylpropylamin das entsprechende

Sulfamid,

das aus Alkohol in Nadelchen vom Schmelzp. 81° anfällt; es löst sich ziemlich schwer in verdünnter Natronlauge.

0,1749 g Substanz gaben 8,5 ccm N bei 21° und 729 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}O_2NS$:	Gefunden:
N	5,09	5,30 %.

α - α -Diphenyldipropylamin¹⁾,

Die Base siedet unter 733 mm Druck bei 293°—294°; wir erhielten sie als hellgelbes Öl von eigenartigem aromatischem Geruch. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Wasser.

Zur Analyse wurde das

Chlorhydrat, $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}\cdot\text{HCl}$,

verwandt, das aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zugabe von alkoholischer Salzsäure zu langen Nadeln anschießt, die unzersetzt sublimieren. Schmelzp. 258°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser.

0,1639 g Substanz gaben 6,9 ccm N bei 15° und 746 mm.

0,1855 g Substanz gaben 0,0901 g AgCl.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NCl}$:	Gefunden:
N	4,84	4,84 %
Cl	12,26	12,06 „

Benzoyldiphenyldipropylamin, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,

bildet, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, haarfeine Nadelchen, die bei 152° schmelzen. Löslich in Alkohol und Äther.

0,2134 g Substanz gaben 7,6 ccm N bei 18° und 746 mm.

	Berechnet für $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{ON}$:	Gefunden:
N	3,92	4,08 %

Bensolsulfondiphenyldipropylamid, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Das nach der Hinsbergschen Methode gewonnene Amid fiel als langsam erstarrendes Öl an; es löst sich ziemlich leicht in Alkohol und scheidet sich daraus in Nadelchen ab. Schmelzpunkt 206°.

0,2013 g Substanz gaben 0,121 g BaSO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{NS}$:	Gefunden:
S	8,14	8,25 %

¹⁾ Siehe die nachfolgende Abhandlung S. 20.

Diphenyldipropylnitrosamin, $C_{18}H_{22}N.NO$.

Bei der Darstellung dieses Nitrosamins begegneten wir wieder der bei Dibenzylaminen und anderen sekundären aliphatischen Aminen so oft zu beobachtenden außerordentlichen Beständigkeit des Nitrits. Wir verfahren zur Gewinnung des Nitrosamins derart, daß wir die alkoholische Lösung des Aminchlorhydrats in eine ziemlich konzentrierte Lösung von Natriumnitrit einfließen ließen, das ausfallende Kochsalz abfiltrierten und die gewonnene Lösung des Nitrits der Aminbase längere Zeit am Rückflußkühler kochten. Nunmehr fiel das gewünschte Nitrosamin in rotgelben Nadeln aus, die sich leicht in Äther und Alkohol lösten. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gewinnt man die Verbindung in fast farblosen, flachen Nadeln, die bei 74° schmelzen und deutlich die Liebermannsche Reaktion zeigen.

0,1384 g Substanz gaben 12 ccm N bei 18° und 733 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{22}ON_2$:		Gefunden:
N	9,93	9,90 %.

Hydrobenzamid und Propylmagnesiumjodid.

Robausbeute 10,8 g Basen. Bei 16 mm Druck resultierte als

I. Fraktion bei 107° — 109° : 7,9 g α -Phenylbutylamin.

II. Fraktion bei 181° — 184° : 1,8 g Diphenyldibutylamin.

α -Phenylbutylamin (1'-Aminobutylbenzol),

ist bereits von Konowalow¹⁾ aus der Nitroverbindung dargestellt worden. Wir erhielten es als wasserhelles Öl von eigenartigem Geruch und stark basischen Eigenschaften. Sehr leicht löslich in Alkohol wie Äther, wenig in Wasser. Das

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N.HCl$,

zeigte die von Konowalow a. a. O. angegebene Kristallform. Beim Erhitzen begann es über 250° unter starker Bräunung sich zu zersetzen und schmolz bei 288° zusammen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser und Benzol, nicht aber in Äther, wie Konowalow a. a. O. irrtümlich angibt.

¹⁾ Ber. 28, 1857.

12 Busch u. Leefhelm: Einw. von Organomagnesiumverb.

Die bisher fehlende Analyse des Salzes wurde nachgeholt.

0,1807 g Substanz gaben 12,7 ccm N bei 19° und 736 mm.

0,171 g Substanz gaben 0,131 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}NCl$:	Gefunden:
N	7,55	7,78 %
Cl	19,12	18,95 „

Benzoylphenylbutylamin, $C_{10}H_{14}N.COC_6H_5$.

Seidenglänzende, weiße Nadeln. Schmelzp. 128°. Löslich in Alkohol und Äther, spurenweise auch in heißem Wasser.

0,1675 g Substanz gaben 8,6 ccm N bei 20° und 742 mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}ON$:	Gefunden:
N	5,53	5,73 %

Diphenyldibutylamin, $[C_6H_5.CH(C_3H_7)]_2NH$.

Dickflüssiges, etwas brenzlich riechendes Öl, das sich leicht in Alkohol und Äther, wenig in Wasser löst. Das

Chlorhydrat, $C_{20}H_{27}N.HCl$,

kristallisiert aus Alkohol in derben Nadelchen, die bei 276° schmelzen; es ist in Alkohol und Wasser etwas schwerer löslich wie das Salz der entsprechenden Propylbase.

0,1983 g Substanz gaben 7,9 ccm N bei 18° und 740 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{23}NCl$:	Gefunden:
N	4,41	4,48 %

Hydrobenzamid und Benzylmagnesiumchlorid.

Das beim Zerlegen der Magnesiumverbindungen resultierende Basengemenge wurde, nachdem der Aldehyd aus der sauren Lösung entfernt, der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit mittels Äther entzogen. Unter 15 mm Druck ergab sich als

I. Fraktion bei 174°—176°: Diphenyläthylamin 6,4 g.

II. Fraktion bei 266°—268°: Tetraphenyldiäthylamin 6,4 g.

Symmetrisches Diphenyläthylamin,

ist zuerst von Leuckart und Janssen¹⁾ aus Desoxybenzoin und Ammoniumformiat gewonnen worden; es wurde nach unserer

¹⁾ Ber. 22, 1409.

Methode als helles, nicht unangenehm, gewürzig riechendes Öl erhalten, das ebenso wie sein Chlorhydrat (Schmelzp. 245°)¹⁾ und Acetylderivat die von den genannten Forschern angegebenen Eigenschaften aufweist; auch bildete sich unter dem Einfluß der salpetrigen Säure der Diphenyläthylalkohol vom Schmelzp. 64°.

Tetraphenyldiäthylamin,

Das bei der Destillation des Basengemenges bei 16 mm zwischen 266°—268° übergehende Amin stellt ein zähflüssiges, bräunliches, brenzlich riechendes Öl dar. Aus verdünntem Alkohol setzt es sich in zu Büscheln vereinigten, weichen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 99°—100° gefunden wurde. Die Base ist sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, weniger in Alkohol und Gasolin, kaum in Wasser.

0,1395 g Substanz gaben 0,4546 g CO₂ und 0,091 g H₂O.

0,1995 g Substanz gaben 6,7 ccm N bei 18° und 740 mm.

	Berechnet für C ₂₈ H ₂₇ N:	Gefunden:
C	89,13	88,89 %
H	7,16	7,31 „
N	3,71	3,78 „

Tetraphenyldiäthylnitrosamin, C₂₈H₂₆N.NO.

Versetzt man die Lösung des Tetraphenyldiäthylamins in Eisessig mit der berechneten Menge Natriumnitrit in Wasser und erwärmt die Flüssigkeit auf dem Dampfbad, so beginnt bei etwa 60°—70° das Nitrosamin in Nadelchen sich abzuscheiden. Umkristallisiert aus siedendem Alkohol bildet es schön seidenglänzende, lange, weiße Nadeln, die bei 153°—154° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, auch in Alkohol bei Siedetemperatur, weniger leicht in Äther.

0,1371 g Substanz gaben 8,7 ccm N bei 18° und 727 mm.

	Berechnet für C ₂₈ H ₂₆ ON ₂ :	Gefunden:
N	6,89	7,0 %.

¹⁾ Vergleiche Konowalow, Ber. 28, 1860.

Hydrobenzamid und Phenylmagnesiumbromid.

4,8 g Magnesium wurden mit 31,6 g Brombenzol in ca. 100 ccm Äther bis zur Lösung am Rückflußkühler erwärmt und dann 20 g Hydrobenzamid eingetragen, wobei sich die Lösung kirschrot färbte. Die beim Abdestillieren des Äthers bleibende, braune, zähe Masse wurde noch eine Zeit lang auf dem Dampfbade erhitzt und dann in bekannter Weise mit Eiswasser und Salzsäure behandelt. Beim Durchleiten von Wasserdampf lieferte die saure Lösung neben Benzaldehyd etwas Diphenyl. Nachdem die Flüssigkeit alsdann alkalisch gemacht, ging

Benzhydrylamin, $(C_6H_5)_2CH.NH_2$,

über. Da dieses jedoch nur langsam durch Wasserdampf abgetrieben wird, empfiehlt es sich, die alkalische Lösung wiederholt mit Äther zu extrahieren. Ausbeute 8 g.

Die Base, durch Destillation gereinigt, konnte mit Hilfe ihres Chlorhydrats (Schmelzp. 270°) und Carbonats (Schmelzpunkt 92°) mit Benzhydrylamin identifiziert werden, auch entstand unter der Einwirkung von salpetriger Säure Benzhydrol.

Von den Salzen des Benzhydrylamins ist noch das in Wasser wie Alkohol ziemlich schwer lösliche Nitrat charakteristisch; es kristallisiert in derben Nadeln, die bei 197° schmelzen. Das Sulfat bildet ebenfalls derbe Nadeln vom Schmelzp. 210° . Das

Benzoylbenzhydrylamin, $(C_6H_5)_2CH.NH.COC_6H_5$,

wurde in Nadeln vom Schmelzp. 172° gewonnen. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

0,179 g Substanz gaben 8 ccm N bei 14° und 740 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	4,88	5,12 %.

Benzolsulfonbenzhydrylamid, $(C_6H_5)_2CH.NH.SO_2.C_6H_5$.

Glänzende Nadeln, die sich ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Wasser wie in Natronlauge¹⁾ lösen. Schmelzp. 182° .

¹⁾ Vergleiche Hinsberg, Ber. 33, 3526.

0,182 g Substanz gaben 7,2 ccm N bei 16° und 736 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{17}O_2NS$:		Gefunden:
N	4,83	4,47 %.

Hydrobenzamid und α -Naphtylmagnesiumbromid.

Das aus dem Hydramid und der Grignard-Verbindung — es wurde auch hier die dreifach molekulare Menge in Anwendung gebracht — entstandene Anlagerungsprodukt wird durch Wasser nur langsam zerlegt, weshalb wir den Prozeß durch gelindes Erwärmen beschleunigten. Aus der angesäuerten Lösung wurden durch Wasserdampf neben Benzaldehyd erhebliche Mengen Naphtalin abgetrieben, die aus dem in erheblichem Überschuß angewandten Naphtylmagnesiumbromid entstanden. Dieser Überschuß an Grignard-Reagens wurde gewählt, um festzustellen, ob auch in diesem Falle die Addition eines dritten Moleküls möglich ist; für die Darstellung des unten beschriebenen Naphtylbenzylamins würde natürlich die für zwei Moleküle berechnete Quantität Magnesiumhalogenalkyl genügen.

Die von Benzaldehyd und Naphtalin befreite, saure Flüssigkeit wurde nun mit Ammoniak unter Zugabe von Salmiak übersättigt und mit Äther extrahiert. Schon bei geringem Einengen des ätherischen Auszug begann die Ausscheidung von flimmernden Kriställchen, die sich beim Abdestillieren des Solvens noch bedeutend vermehrten (Produkt A). Die von den Kristallen abfiltrierte Lösung hinterließ, nachdem der Äther vollkommen abdestilliert war, ein dickflüssiges Öl, das unter 15 mm Druck etwas über 255° als zähflüssiges, gelbes Produkt abdestillierte; es löste sich in Äther mit schwacher Petroleum-Fluoreszenz und kristallisiert aus dieser Lösung auf Zusatz von Gasolin in kleinen zu Warzen vereinigten Nadeln. Die Ausbeute aus 20 g Hydrobenzamid betrug 11 g.

Die Verbindung stellt das bisher noch nicht bekannte

α -Naphtylbenzylamin,

dar. Die Base löst sich leicht in Alkohol und Benzol, in Wasser nur in Spuren. Schmelzp. 121°. Zur Analyse wurde das

Chlorhydrat, $C_{17}H_{15}N.HCl$,

verwandt, das aus der Lösung der Base in Alkohol mittels alkoholischer Salzsäure in feinen, weißen Nadeln gefällt wird. Das Salz wird nur von siedendem Alkohol in größeren Mengen aufgenommen. Schmelzp. 275° .

0,1886 g Substanz gaben 0,0998 g $AgCl$.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}NCl$:	Gefunden:
Cl	13,17	13,17 %.

Wird das Chlorhydrat mit Nitritlösung in der Wärme behandelt, so entsteht das von Lehne¹⁾ und späterhin von Acree²⁾ auf anderen Wegen erhaltene

Phenylnaphtylcarbinol,

vom Schmelzp. 86° . — Das oben erwähnte Nebenprodukt (A) erwies sich bei der näheren Untersuchung als

Isoamarin

(2-Phenyl-4, 5-trans-Diphenyl-4, 5-dihydroimidazol),

Es entstand bei der oben beschriebenen Operation in einer Menge von $5\frac{1}{2}$ g. Die heiß gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einem Brei von schneeweißen, verfilzten Nadeln, die bei 200° schmelzen. Das Produkt zeigt die in der Literatur³⁾ für Isoamarin angegebenen Eigenschaften, auch ergab die Elementaranalyse die entsprechenden Zahlen.

0,1873 g Substanz gaben 0,577 g CO_2 und 0,1024 g H_2O

0,1823 g Substanz gaben 15,8 ccm N bei 19° und 738 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{15}N_2$:	Gefunden:
C	84,56	84,17 %
H	6,04	6,13 „
N	9,40	9,68 „

¹⁾ Ber. 13, 359.

²⁾ Ber. 37, 625.

³⁾ Vergleiche Beilstein, Ergänzungs. III, S. 19.

Zur Identifizierung der fraglichen Base wurde ferner noch das Platinsalz dargestellt, das aus verdünnt alkoholischer Lösung in orangefarbenen Nadelchen zur Abscheidung kam, die bei 236° — 237° unter Zersetzung schmolzen; in der Literatur ist angegeben 230° — 240° .

0,203 g Substanz gaben 0,0386 g Pt.

	Berechnet für $C_{42}H_{38}N_4 \cdot PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	19,38	19,01 %.

Nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid behandelt, liefert die Base glatt das noch nicht beschriebene

Benzoylisoamarin, $C_{21}H_{17}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Es löst sich schwer in Alkohol und fällt daraus in kurzen Nadeln nieder. Schmelzp. 288° .

0,1753 g Substanz gaben 11,3 ccm N bei 18° und 733 mm.

	Berechnet für $C_{28}H_{22}ON_2$:	Gefunden:
N	6,97	7,17 %.

Im folgenden beschreiben wir kurz die mit Anishydramid gewonnenen Resultate. Da orientierende Versuche zeigten, daß dies Hydramid nur 2 Moleküle der Organomagnesiumverbindung aufzunehmen vermag, haben wir stets nur eine dementsprechende Menge angewandt, und zwar gingen wir jedesmal von 10 g Anishydramid aus. Das Reaktionsprodukt wurde wieder durch Wasser und Salzsäure zerlegt, der Aldehyd abgetrieben und dann die entstandenen Basen aus der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit mittels Äther aufgenommen.

Anisyläthylamin, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$,

aus Anishydramid und Methylmagnesiumjodid. Die Base ging unter 12 mm Druck bei 127° — 131° über als wasserhelles Öl von angenehm gewürzigem Geruch. An der Luft erstarrt es bald durch Übergang ins Carbonat. Die Ausbeute betrug nur 3,3 g, hob sich auch bei einem zweiten Versuch nicht merklich. Versetzt man die Lösung der Base in Alkohol mit alkoholischer Salzsäure und fügt Äther hinzu, so schießt das

Chlorhydrat, $C_9H_{13}ON \cdot HCl$,

in feinen verfilzten Nadeln an, die in Wasser wie Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 157° schmelzen.

18 Busch u. Leefhelm: Einw. von Organomagnesiumverb.

0,1755 g Substanz gaben 11,9 ccm N bei 19° und 742 mm.

0,1877 g Substanz gaben 0,142 g AgCl.

	Berechnet für $C_9H_{14}ONCl$:	Gefunden:
N	7,47	7,61 %.
Cl	18,93	18,70 „.

Das

Nitrat, $C_9H_{13}ON.HNO_3$,

kristallisierte aus der konzentrierten wäßrigen Lösung nach längerem Stehen in derben Nadeln, die bei 114° schmolzen.

0,1934 g Substanz gaben 23,2 ccm N bei 23° und 735 mm.

	Berechnet für $C_9H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
N	13,08	13,06 %.

α -Phenyl-b-anisyläthyl-thioharnstoff,

Der Harnstoff setzte sich aus der alkoholischen Lösung des Anisyläthylamins nach Zusatz der molekularen Menge Phenylsenföl langsam in gelben Öltröpfchen ab, die beim Anreiben fest wurden und aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 125,5° anfielen.

0,2109 Substanz gaben 0,1742 BaSO₄.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}ON_2S$:	Gefunden:
S	11,19	11,25 %.

α -Anisylpropylamin, $CH_3O.C_6H_4.CH(C_2H_5).NH_2$,

aus Anisyläthylamin und Äthylmagnesiumjodid. Die Base ging unter 12 mm Druck zwischen 136°—140° als wasserhelles Öl über, dessen Geruch an den der eben beschriebenen Base erinnert und das im übrigen auch die starke Basizität der Äthylverbindung zeigt. Ausbeute 7 g. Das

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}ON.HCl$,

bildet feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol-Äther). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmelzp. 217°—218°.

0,1775 g Substanz gaben 0,124 g AgCl.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}ONCl$:	Gefunden:
Cl	17,62	17,38 %.

Das Nitrat, $C_{10}H_{15}ON.HNO_3$, fällt beim Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure bald in Blättchen vom Schmelzp. 176° aus.

0,1965 g Substanz gaben 21,5 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_4N_2$:		Gefunden:
N	12,28	12,34 %.

Ein besonders gutes Kristallisationsvermögen zeigt das saure

Sulfat, $C_{10}H_{15}ON.H_2SO_4$.

Es scheidet sich aus verdünnt schwefelsaurer Lösung in großen, glänzenden Nadeln ab. Schmelzp. 214° .

0,2262 Substanz gaben 0,1952 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_5NS$:		Gefunden:
S	12,17	11,85 %.

Benzoylanisylpropylamin, $C_{10}H_{14}ON.CO.C_6H_5$.

Das nach Schotten-Baumann gewonnene Benzoylderivat kristallisiert aus verdünntem Alkohol in zentimeterlangen glänzenden Nadeln. Es löst sich leicht in Alkohol und Benzol, auch ziemlich leicht in Äther, nicht in Wasser. Schmelzp. 118° .

0,134 g Substanz gaben 6,4 ccm N bei 19° und 746 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	5,2	5,38 %.

p-Methoxy-benzhydrylamin,

aus Anisylhydramid und Phenylmagnesiumbromid. Das Amin destillierte unter 12 mm Druck zwischen 202° — 206° ab als helles Öl von angenehm aromatischem Geruch. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Wasser. Ausbeute 7 g. Das bereits von Hantzsch und Kraft¹⁾ dargestellte Chlorhydrat erhielten wir in feinen Nadeln, die einen um wenige Grade höheren Schmelzp. (194°) zeigten, bei der Acetylverbindung fanden wir den von genannten Forschern angegebenen Schmelzpunkt. Ohne Mühe läßt sich auch das Nitrat erhalten; es kristallisiert aus wäßriger Lösung in Blättern, die bei 164° schmelzen. Das

¹⁾ Ber. 24, 3512.

Benzoylmethoxybenzhydramin,

kommt aus verdünntem Alkohol in Nadelchen vom Schmelzpunkt 174° zur Abscheidung. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

0,1944 g Substanz gaben 7,6 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$:

Gefunden:

N

4,42

4,45 %.

Versetzt man die wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit Nitrit, so entsteht glatt

p-Methoxybenzhydrol,

Das Carbinol läßt sich aus Wasser, von dem es in der Wärme ziemlich erheblich gelöst wird, umkristallisieren und wird so in weißen Nadeln vom Schmelzp. 58° gewonnen. Leicht löslich in Alkohol.

0,110 g Substanz gaben 0,3158 g CO_2 und 0,066 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$:

Gefunden:

C

78,51

78,29 %

H

6,54

6,72 „.

II. Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Benzylidenalphylamine;

von

M. Busch und Ludwig Leefhelm.

In Gemeinschaft mit A. Rinck hat der eine von uns vor zwei Jahren¹⁾ das Verhalten der Grignard-Verbindungen gegen Schiffsche Basen studiert und hierbei gefunden, daß beide sich zu gleichen Molekülen zu vereinigen vermögen.

¹⁾ Ber. 38, 1761.