

61) Ueber die Zersetzung des Tri- und Bibenzylamins beim Erhitzen;

von Dr. L. Brunner.

In der Abhandlung über die Amine des Benzylalkohols erwähnt Limpricht *), daß das Tribenzylamin und Bibenzylamin bei der Destillation eine tief eingreifende Zersetzung erleiden. Diese Beobachtung war Veranlassung zur vorliegenden Untersuchung, welche Aufschluß über die Art dieser Zersetzung geben sollte, aber die Aufgabe nur theilweise gelöst hat, weil mit mehreren Producten nicht genug Versuche zur Erkenntniss ihrer Constitution angestellt werden konnten.

Die Zersetzung der Basen wurde in kleinen Retorten über einer Gasflamme bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt, so daß nur sehr langsame Destillation stattfand, und diese unterbrochen, wenn das Destillat nur noch spärlich und dunkeler gefärbt überging. Der etwa die Hälfte der angewandten Substanz ausmachende Retortenrückstand war dann schwarzbraun gefärbt. Beide Basen liefern beim Erhitzen dieselben Producte, weshalb ich diese bei der Beschreibung nicht nach ihrem Ursprunge sondern werde.

1. Destillationsproducte des Tri- und Bibenzylamins.

Beim Erhitzen der Basen entwickelt sich *Ammoniak* in reichlicher Menge.

Es geht eine Flüssigkeit über, die namentlich am Ende der Operation Krystalle absetzt und theilweise schon im Retortenhalse erstarrt. Durch fractionirte Destillationen läßt

*) Diese Annalen CXLIV, 307 u. 313.

sich aus der Flüssigkeit eine beträchtliche Quantität *Toluol* gewinnen, das constant bei 112° siedet.

Die übrigen Producte sind fest und lassen sich durch sehr oft wiederholte Krystallisationen aus Weingeist von einander trennen.

Dibenzyl $C_{14}H_{14}$. — Es ist die am Leichtesten lösliche Verbindung in diesem Gemenge. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren bildete es grofse glänzende Blätter, die bei 52° schmolzen.

0,269 Grm. lieferten 0,9035 CO_2 und 0,195 H_2O ; 91,6 pC. C und 8,0 pC. H.

Die Formel verlangt 92,3 pC. C und 7,7 pC. H.

Toluylen $C_{14}H_{12}$. — Bei 120° schmelzende Blättchen.

0,162 Grm. lieferten 0,553 CO_2 und 0,1085 H_2O ; 93,1 pC. C und 7,4 pC. H.

Die Formel verlangt 93,3 pC. C und 6,7 pC. H.

Es wurden endlich Krystalle erhalten, die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren zwischen 40 und 43° schmolzen. Bei der Analyse lieferten sie Zahlen, welche auf ein Gemenge von Dibenzyl und Toluylen deuteten, und in der That konnte aus der ätherischen Lösung mit Brom das charakteristische Bromtoluylen gefällt und aus der abfiltrirten Lösung dann reines, bei 52° schmelzendes Dibenzyl gewonnen werden. Das aus heifsem Weingeist umkrystallisirte Bromtoluylen schmolz bei 228 bis 230° .

0,198 Grm. lieferten 0,220 AgBr = 47,3 pC. Br.

Die Formel $C_{14}H_{12}Br_2$ verlangt 47,1 pC. Br.

Aufser diesen in bei weitem gröfster Menge auftretenden drei Verbindungen : Toluol, Dibenzyl und Toluylen, enthält das Destillat vom Tri- und Bibenzylamin noch einen oder mehrere gut krystallisirende stickstoffhaltige Körper, deren Menge aber zu gering war, um mehr als eine Analyse mit ihnen auszuführen, und die ich hier übergehe.

2. Der bei der Destillation des Tri- und Bibenzylamins bleibende Rückstand.

Der aus beiden Basen erhaltene Rückstand war eine schwarzbraune, in der Wärme zähflüssige, beim Erkalten fester werdende, in heissem Weingeist nur theilweise lösliche Masse. Zur Zerlegung in seine Bestandtheile wurde er mit Weingeist wiederholt ausgekocht und die aus der weingeistigen Lösung sich absetzenden Verbindungen durch öfteres Umkrystallisiren aus Weingeist oder Wasser, einigemal unter Zusatz von Salzsäure, weiter geschieden. Bei einer anderen Operation wurde der Rückstand durch Umkrystallisiren aus Benzol zerlegt. Zuletzt wurden noch aus dem mit Lösungsmitteln erschöpften theerartigen Rückstande durch anhaltendes Erhitzen im Luftstrome krystallisirende Verbindungen absublimirt. Ich unterlasse es, specieller die Darstellung der einzelnen Producte zu beschreiben. — Da vom Tribenzylamin mehr in Arbeit genommen war als vom Bibenzylamin, so konnte der Rückstand von jenem genauer untersucht werden; jedoch stellte sich auch hier heraus, dafs beide Basen wesentlich dieselben Producte liefern.

Lophin $C_{21}H_{16}N_2$. — Feine seideglänzende farblose Nadeln, die zwischen 260 und 270° schmolzen.

0,1605 Grm. lieferten 0,501 CO_2 und 0,082 H_2O ; 85,1 pC. C und 5,6 pC. H.

Die Formel verlangt 85,1 pC. C und 5,4 pC. H.

Mit diesem und aus Amarın bereitetem Lophin wurden noch einige vergleichende Versuche angestellt, welche bei beiden dieselben Resultate ergaben, aber — worauf schon früher von Kühn und Ekman aufmerksam gemacht wurde — für die Salze Zahlen lieferten, die nicht gut mit den berechneten Formeln stimmen.

Wird über Lophin anhaltend trockenes Salzsäuregas und zuletzt trockene Kohlensäure geleitet, so wird die Ver-

bindung $C_{21}H_{16}N_2$, 2 HCl gebildet, welche 19,8 pC. Cl verlangt; gefunden wurden 20,4 und 20,7 pC. Cl.

Löst man das Lophin in mit Salzsäure vermischem Alkohol, so erhält man kleine, bei 155° schmelzende Krystallwarzen $C_{21}H_{16}N_2$, HCl.

Gefunden wurden 9,8 pC. Cl.

Die Formel verlangt 10,6 pC. Cl.

Die weingeistige Lösung der salzsauren Verbindung gab auf Zusatz von Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $(C_{21}H_{16}N_2, HCl)_2, PtCl_4 + 5 H_2O$ besaß. Bei 6stündigem Erhitzen auf 130° entwichen 8,2 pC. Krystallwasser, genau so viel als die Formel verlangt.

Das getrocknete Salz hinterließ beim Glühen 19,3 pC. Pt; das wasserfreie Salz verlangt 19,6 pC. Pt.

Verbindung $(C_7H_7)_4NCl$. — Aus dem weingeistigen mit Salzsäure vermischten Auszuge des Rückstandes vom Tri- und Bibenzylamin wurden derbe, concentrisch gruppierte quadratische Säulen gewonnen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 230° schmolzen und eine obiger Formel entsprechende Zusammensetzung besaßen.

1. Aus Bibenzylamin :

0,232 Grm. lieferten 0,691 CO_2 und 0,155 H_2O .

2. Aus Tribenzylamin :

0,2255 Grm. lieferten 0,673 CO_2 und 0,152 H_2O .

0,160 Grm. mit Silberlösung gefällt lieferten 0,051 AgCl.

	Berechnet nach der Formel		Gefunden	
	$(C_7H_7)_4NCl$		1.	2.
C	336	81,2	81,2	81,4
H	28	6,8	7,4	7,5
Cl	35,5	8,6	—	7,9
N	14	3,4	—	—
	413,5	100,0.		

Verbindung $(C_7H_6)_3H_3N_3, HCl$. — Aus der Mutterlauge der vorigen Verbindung krystallisirt diese in kleinen weißen

Warzen, die ziemlich leicht löslich in Alkohol sind und bei 162 bis 163° schmelzen.

1. Aus Bibenzylamin :

0,206 Grm. lieferten 0,5455 CO₂ und 0,121 H₂O.

0,178 Grm. mit Silberlösung gefällt lieferten 0,071 AgCl.

2. Aus Tribenzylamin :

0,161 Grm. lieferten 0,426 CO₂ und 0,095 H₂O.

0,213 Grm. mit Silberlösung gefällt lieferten 0,086 AgCl.

Berechnet nach der Formel			Gefunden	
(C ₇ H ₆) ₃ H ₃ N ₃ , HCl			1.	2.
C	252	71,7	72,2	72,2
H	22	6,2	6,5	6,5
Cl	35,5	10,0	9,8	10,0
N	42	12,1	—	—
	351,5	100,0.		

Die für die beiden letzten Verbindungen aufgestellten Formeln sollen noch keineswegs ihre Constitution feststellen; sie sind nur gewählt, weil sie sich am Besten den vorliegenden Analysen anschließen. Weitere Versuche mit ihnen und einigen anderen anzustellen mangelte mir vollständig das Material, welches in genügender Menge darzustellen im höchsten Grade zeitraubend ist.

62) Ueber die Amine des gechlorten Benzylalkohols;

von E. Berlin.

Im Anschluß an die Untersuchung über die Amine des Benzylalkohols *) habe ich die der Amine des gechlorten

*) Diese Annalen CXLIV, 304.