

Auch bei chlorsaurem Kali blieb das Verhältniss der beiden Wasserstoffvolumina bei verschiedenen Concentrationen und Strömen gleich.

Bei den vier nächsten Versuchen war die Lösung verdünnt, bei den zwei letzten concentrirt.

21)	1 Element,	} zur Kette verbunden.
22)	2 Elemente,	
23)	3 -	
24)	4 -	
25)	2 -	
26)	6 -	

No.	Galvanometer	Anode	Kathode	Verhältniss
21	1 <sup>o</sup>	13	44	1 : 3.40
22	2.5 <sup>o</sup>	20	70	1 : 3.50
23	3.5 <sup>o</sup>	21	75	1 : 3.57
24	5 <sup>o</sup>	12	43	1 : 3.58
25	4.5 <sup>o</sup>	19	64	1 : 3.40
26	5 <sup>o</sup>	25.5	90	1 : 3.53

Wie aus allen diesen Versuchen hervorgeht, ist diese eigenthümliche Erscheinung der Elektrolyse doch nicht so sehr dem Zufalle unterworfen, wie Hr. Beetz glaubte annehmen zu müssen.

Bei anderen Salzen und Säuren, mit welchen ich noch Versuche anstellte, zeigte sich diese Gesetzmässigkeit nicht so deutlich. Nur bei Phosphorsäure und Chromsäure konnte noch ein bestimmtes Verhältniss wahrgenommen werden. Eigenthümlich ist, dass bei saurer, chromsaurer Kalilösung, in welcher meist das Verhältniss 1 : 6 eintrat, sich am meisten schwarzes Suboxyd bildete, welches sich in einer Mischung von saurem, chromsaurem Kali und Kochsalz sehr lange hielt.

Es konnte leider von dem sich nebenher bildenden Magnesiumhydrat und einer unlöslichen Chromverbindung nicht getrennt werden, so dass zwei Analysen des Suboxyds, die ich ausführte, über seine Zusammensetzung keine zuverlässige Auskunft gaben.

Tübingen, 22. März 1878.

#### 145. A. Ladenburg: Ueber die Aldehydine, eine neue Klasse von Basen.

(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei meinen Untersuchungen über die Condensationen in der Orthoreihe wurde ich u. A. zum Studium der zwischen Orthodiaminen und Aldehyden stattfindenden Reaction geführt, und ich habe schon

früher<sup>1)</sup> eine Base dargestellt, welche aus Ortho-Toluylendiamin und Bittermandelöl entsteht, und welche ich unter dem Namen Dibenzylidentoluylendiamin beschrieb. Damals habe ich aus der Formel dieser Base  $C_7H_6(NC_7H_6)_2$  geglaubt schliessen zu sollen, dass hier keine für die Orthoreihe charakteristische Condensation vorläge, sondern dass auch Meta- und Paradiamine ähnliche Basen liefern könnten. Die nähere Untersuchung dieser Reaction hat jedoch ergeben, dass dem nicht so ist, dass sich auch hier wieder die Orthoverbindungen vor ihren Isomeren auszeichnen, denn wenn es mir auch in einigen Fällen gelungen ist, aus Meta- resp. Paradiaminen und Aldehyden condensirte Verbindungen zu erhalten, wenn sogar schon früher derartige Körper gewonnen wurden<sup>2)</sup>, so sind diese entweder ohne basische Eigenschaften oder sie zersetzen sich durch verdünnte Säuren so leicht in ihre Componenten, dass es nicht gelingt, Salze oder andre Derivate derselben darzustellen. Die aus Orthodiaminen und Aldehyden entstehenden Verbindungen sind dagegen beständig und liefern wohl charakterisirte Derivate, so dass es berechtigt erscheint, für diese einen besonderen Namen zu wählen. Ich schlage dafür den Namen Aldehydine vor und verstehe unter einem Aldehydin einen Körper, der aus 1 Molekül eines Orthodiamin und 2 Molekülen Aldehyden unter Austritt zweier Moleküle Wasser entsteht<sup>3)</sup>.

#### I. Tolubenzaldehydin.

Von diesem Körper habe ich früher schon einige vorläufige Mittheilungen gemacht, die ich jetzt ergänzen will.

Zu seiner Darstellung erhitzt man ein Gemenge aus 1 Molekül o-Toluylendiamin<sup>4)</sup> und 2 Molekülen Benzaldehyd 18 Stunden in offenen Gefässen auf  $140^{\circ}$ . Die erhaltene Masse wird in heissem Alkohol gelöst und die sich beim Erkalten ausscheidenden gelben Krystalle von der Mutterlauge getrennt und abgepresst. Sie werden in heisser verdünnter Salzsäure gelöst und das beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln sich abscheidende salzsaure Salz abfiltrirt und abgepresst. Dieses wird dann in heisser, wässriger Lösung durch Ammoniak zerlegt und die so gewonnene Base noch 2 bis 3 mal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist ziemlich gering, sie beträgt nur 45 pCt. des angewandten Diamins.

Die so gewonnene Base entspricht der Formel  $C_{21}H_{18}N_2$ . Ihre Analyse ergab

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1123.

<sup>2)</sup> Vergl. H. Schiff, Jahresber. f. 1865, 429.

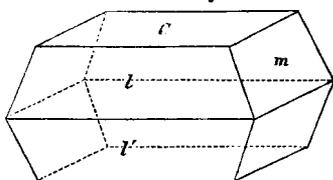
<sup>3)</sup> Die Bezeichnung Aldehydin ist früher auch für das Collidin gebraucht worden, jetzt aber wohl verlassen.

<sup>4)</sup> Die Schwierigkeiten der Darstellung dieses Körpers, die hauptsächlich in der Nitrirung des Acettoluids liegen, habe ich dadurch beseitigt, dass ich diese in essigsaurer Lösung vornehme. Details werde ich später veröffentlichen.

	Gefunden	Berechnet
C	84.27	84.57
H	6.16	6.04
N	9.42	9.39.

Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 195.5°. Sie krystallisirt in farblosen, wasserhellen, glänzenden Prismen, welche Hr. Bodewig so gütig war zu messen. Derselbe macht darüber folgende Angaben:

Einfacher Krystall.



Krystallsystem monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.61037 : 1 : 2.5023$$

$$\beta = 85.37$$

Beobachtete Formen:

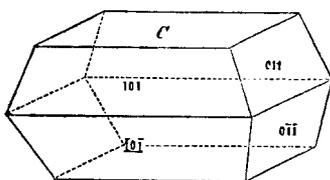
$$C = 001 = 0P$$

$$l = 101 = -P\infty$$

$$l' = \bar{1}01 = +P\infty$$

$$m = 011 = P\infty$$

Zwilling nach 0P.



Normalenwinkel:

$$C : m = 68^\circ 10'$$

$$C : l \text{ vorn} = 72^\circ 2'$$

$$C : l \text{ hinten} = 80^\circ 17'$$

Der Körper bildet Zwillinge nach 0P. In kleinen Mengen lässt sich derselbe unzersetzt sublimiren, zwischen Uhrgläsern erhält man ihn in langen, farblosen Nadeln. Bei der Destillation grösserer Mengen findet Zersetzung statt, und es destillirt ein im Geruch an Benzonnitril erinnerndes Oel, während eine schwarze Masse zurückbleibt. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, dagegen ziemlich leicht in Aceton und heissem Alkohol löslich. Verdünnte Säuren lösen dieselbe beim Erwärmen und es entstehen Salze, die übrigens nur mit Schwierigkeit in reinem Zustand gewonnen werden können.

Das Chlorhydrat, das aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt und in concentrirter Salzsäure sehr schwer löslich ist, entspricht der Formel  $C_{21}H_{18}N_2$ , HCl,  $H_2O$ , wenn es im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	72.28	71.57
H	6.31	5.95
Cl	10.44	10.07.

Bei 100° getrocknet verliert es 2.92 pCt. an Gewicht, was etwa  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser entspricht, bei 105° findet bereits Zersetzung statt.

Das Acetat und Sulfat, welche leichter löslich sind, konnten nicht gereinigt werden, da sie sich bei dem Umkrystallisiren in Base und Säure zerlegten. — Das Platindoppelsalz ist schon früher beschrieben worden.

Wird das Tolubenzaldehydin mit Jodäthyl auf  $120^{\circ}$  erhitzt, so erhält man gelbliche nach Jodbenzyl riechende Krystalle<sup>1)</sup>. Dieselben wurden auf dem Wasserbad vom überschüssigen Jodäthyl befreit und die zurückbleibende Masse mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei wurden stets zwei deutlich von einander unterscheidbare Krystalle beobachtet, lange Nadeln und kurze, dicke, gut ausgebildete Prismen oder Tafeln. Möglichst von einander durch Auslesen etc. getrennt, hatten sie etwa denselben Schmelzpunkt und auch sonst ähnliche Eigenschaften, so dass nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, ob hier eine Isomerie resp. Dimorphie vorliegt oder nicht.

Die Zusammensetzung des Körpers entspricht der Formel  $C_{21}H_{18}N_2$ ,  $C_2H_5J$ ,  $\frac{1}{2}H_2O$ .

	Gefunden	Berechnet
C	59.57	59.61
H	5.29	5.19
J	27.85	27.43.

Der Körper bildet Nadeln oder dicke Prismen, ist in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol sehr leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $180-181^{\circ}$ , doch färbt er sich schon bei  $100^{\circ}$  gelblich, so dass der Wassergehalt nicht direct bestimmt werden konnte. Wird die heisse alkoholische Lösung dieses Jodürs mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so dass etwa 1 Mol. des letzteren auf 1 Mol. des Jodürs vorhanden sind, so scheiden sich beim Erkalten braune Krystalle aus, die aus heissem Alkohol umkrystallisirt, in hübschen, glänzenden, braunen Blättchen gewonnen wurden, deren Schmelzpunkt bei  $123-123.5^{\circ}$  gefunden wurde. Die Formel ist  $C_{23}H_{23}N_2J_3$ .

	Gefunden	Berechnet
C	39.22	39.06
H	3.40	3.26.

Ein andres Perjodid habe ich beim Erhitzen des Tolubenzaldehydin mit Jodäthyl auf  $150^{\circ}$  erhalten, ich vermag jedoch noch keine bestimmte Formel für dasselbe anzugeben. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei  $132^{\circ}$  und es enthält wahrscheinlich eine der Benzylidengruppen durch Aethylen oder Aethyliden vertreten.

Wird das Tolubenzaldehydinäthyljodür mit Silberoxyd von Jod befreit und vom Jodsilber getrennt, so erhält man eine stark alkalisch reagirende Lösung aus der beim Eindampfen ein Oel gewonnen wird. Da dasselbe in keiner wohl charakterisirten Form erhalten werden konnte, so wurde auf seine Analyse verzichtet. Das Oel löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und aus dieser Lösung gewinnt man

<sup>1)</sup> Das Jodbenzyl, das in noch grösserer Menge beim Erhitzen der Base mit Jodäthyl auf  $150^{\circ}$  entsteht, bildet sich offenbar durch Verdrängung der Gruppe  $C_7H_6$  durch  $C_2H_4$ . Eine ähnliche Reaction habe ich auch beim Triäthylbenzylammoniumjodür beobachtet und werde später Genaueres darüber angeben.

durch Eindampfen Krystalle, die Tolubenzaldehydinäthylchlorid sind. Ich habe dasselbe durch Darstellung des Platindoppelsalzes nachgewiesen. Man erhält bei Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorids einen gelben, sowohl in Wasser wie in Alkohol sehr schwer löslichen, Niederschlag, der sich aber aus einem Gemisch beider (2 Vol. Wasser auf 1 Vol. Alkohol) umkrystallisiren lässt und so in hübschen, glänzenden Blättchen erhalten wird. Die Formel ist



	Gefunden	Berechnet
C	52.44	51.94
H	4.53	4.33
Pt	18.41	18.51.

Aehnlich wie mit Jodäthyl verbindet sich das Tolubenzaldehydin auch mit Jodmethyl. Man erwärmt das Gemisch zweckmässig nur auf 100° und krystallisirt das Produkt wiederholt aus heissem Wasser um. Man erhält weisse, dünne Nadeln, die erst bei 206° anfangen sich gelb zu färben und bei 209° unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen der Substanz führten zur Formel  $C_{21}H_{18}N_2, CH_3J$ .

	Gefunden	Berechnet
C	60.41	60.07
H	5.26	4.78.

Wird das Jodür in heisser, wässriger Lösung mit Silberoxyd behandelt, vom entstandenen Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd filtrirt, so erhält man eine alkalische Flüssigkeit, die mit Salzsäure und Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag liefert, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in gelben Prismen erhalten wurde. Diese sind  $(C_{22}H_{21}N_2Cl)_2, Pt Cl_4$ .

	Gefunden	Berechnet
Pt	18.87	19.01.

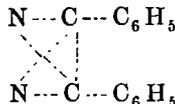
Das Tolubenzaldehydin ist ein sehr beständiger Körper, der sich nur schwer wieder spalten lässt. Nur dadurch wird es erklärlich, dass derselbe sehr leicht aus salzsaurem Toluylendiamin und Benzaldehyd entsteht. Man kann sogar auch diese Reaction zur Darstellung des Körpers benutzen, sie liefert eine ähnliche Ausbeute wie die oben erwähnte. Man erhitzt das Gemenge von 1 Mol. salzsaurem Salz und 2 Mol. Benzaldehyd zuerst auf 100° und dann auf 120—130° bis keine Salzsäure mehr entweicht. Die Masse in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst, liefert beim Erkalten ein harzartiges Oel, von dem getrennt wird. Aus dem Filtrat fällt concentrirte Salzsäure krystallinisches Tolubenzaldehydinchlorhydrat, aus welchem wie oben die Base gewonnen werden kann.

Zur Oxydation des Tolubenzaldehydin wurde die Base in Eisessig gelöst und nach und nach mit der anderthalbfachen Menge von übermangansaurem Kali in der 40 bis 50 fachen Menge Wasser gelöst,

übergossen. Die Oxydation geht sehr langsam vor sich und ist meist nur unvollständig. Tritt keine Entfärbung mehr ein, so wird filtrirt, der Niederschlag mit Ammoniak behandelt und die so gewonnene Lösung mit verdünnter Essigsäure übersättigt. Man erhält einen krystallinen Niederschlag, der mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, in hübschen, weissen Prismen, vom Schmelzpunkt 253.5—254.5° gewonnen wird. Diese lösen sich leicht in Alkalien, aber auch ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure, dagegen sind sie in Wasser und verdünnter Essigsäure sehr schwer löslich. Offenbar ist der Körper eine Säure, doch ist seine Formel nicht die zunächst erwartete  $C_{21}H_{16}N_2O_2$ , sondern wahrscheinlich  $C_{21}H_{14}N_2O_2$ .

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{21}H_{14}N_2O_2$	$C_{21}H_{16}N_2O_2$
C	77.20	77.30	76.83
H	4.43	4.29	4.87
N	9.02	8.59	8.54.

Die definitive Entscheidung wird erst durch Untersuchung der Derivate des Körpers möglich sein, deren Studium noch nicht beendet ist. Ist die oben ausgesprochene Ansicht richtig, so wäre der Körper eine Dibenzénylamidobenzoësäure oder Tolandiamidobenzoësäure:  $C_6H_3CO_2H(NC_7H_5)_2$ . Was die Constitution der beiden  $NC_7H_5$ -gruppen betrifft, so halte ich es für wahrscheinlich, dass sie durch das Schema



ausgedrückt werde, da ich glaube, dass auch das Tolubenzaldehydin als inneres Condensationsprodukt aufzufassen ist



wenigstens gewinnt man durch diese Hypothese eine gewisse Anschauung darüber, dass nur Orthodiamine derartige Körper zu liefern im Stande sind.

## II. Tolufurfuraldehydin.

Orthotoluyldiamin und Furfurol wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Wasser aufeinander. Werden die beiden Körper im Verhältniss von 1 zu 2 Molekülen etwa 20 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, so resultirt eine ziemlich feste Masse, welche mit heisser, verdünnter Salzsäure ausgezogen, bis die Lösung durch Kali nicht mehr gefällt wurde. Die so gewonnene salzsaure Lösung ward durch Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation ein-

gedampft. Die in der Kälte sich ausscheidenden Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, abgepresst und, wenn nöthig, in heisser, wässriger Lösung abermals durch Thierkohle entfärbt<sup>1)</sup>. Man erhält dann weisse, körnige Krystalle, die in heisser, wässriger Lösung durch Kali gefällt wurden. Es entsteht zunächst ein öliges, alsbald krystallinisch erstarrender Niederschlag. Dieser wurde zuerst aus Ligroin, welches eine kleine Menge einer schwarzen Beimengung zurücklässt und dann mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann das Tolufurfuraldehydin in dünnen, weissen, seiden-glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 115—116°. Die Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{17}H_{14}N_2O_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	73.19	73.38
H	5.26	5.04
N	10.00	10.08.

In Alkohol, Aether, Benzol und Toluol ist der Körper leicht löslich, in Ligroin namentlich in der Kälte sehr schwer löslich. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich die Base beim Erwärmen leicht auf. Aus diesen Lösungen wird durch verdünnte Salpetersäure das Nitrat in Nadeln gefällt. Dasselbe lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und entspricht der Formel  $C_{17}H_{14}N_2O_2, HNO_3$ .

	Gefunden	Berechnet
N	12.34	12.31.

Aus der salzsauren Lösung wird durch Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz gefällt, das in Wasser und verdünntem Alkohol sehr schwer löslich, aber in mit concentrirter Salzsäure versetztem Alkohol leicht löslich ist und daraus beim Verdunsten in gelben Krystallen gewonnen wird. Die Zusammensetzung derselben lässt sich durch die Formel  $(C_{17}H_{14}N_2O_2 HCl)_2 Pt Cl_4$  ausdrücken.

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.09	20.34.

Auch das Sulfat der Base lässt sich aus Alkohol in schönen Prismen erhalten, doch kann ich einstweilen über die Zusammensetzung desselben noch keine bestimmten Angaben machen, wie ich mir denn überhaupt die weitere Untersuchung der Base für eine spätere Mittheilung vorbehalte. Ich will hier nur noch hervorheben, dass dieselbe auch sehr leicht aus Furfurol und Orthotoluyldiaminchlorhydrat gebildet wird.

#### *o*-Toluyldiamin und Salicylaldehyd.

Diese beiden Verbindungen wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter Wasserabscheidung auf einander ein, doch hat mich

<sup>1)</sup> Diese Methode der Darstellung hat in einem Fall übrigens vollständig versagt. Dabei wurde, wie es scheint, die ganze Menge des salzsauren Salzes von der Thierkohle aufgenommen.

die Aufklärung der dabei entstehenden Produkte sehr viel Zeit und Material gekostet, obgleich die Resultate noch durchaus lückenhaft sind.

Wurden 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Diamin auf 108—110° längere Zeit erhitzt und die dabei entstehende gelbe, harzige Masse aus Alkohol mehrfach umkrystallisirt, so wurde ein gelber in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirender Körper gewonnen, dessen Schmelzpunkt nicht ganz constant, etwa zwischen 106° und 110° gefunden wurde. Die Analysen des Körpers sprechen dafür, dass derselbe aus 1 Mol. Diamin und 3 Mol. Aldehyd durch Austritt von 3 Mol. Wasser entstanden ist



	Gefunden		Berechnet
C	77.48		77.42
H	5.54		5.07
N	6.1	6.2	6.45.

Die Annahme der Existenz eines solchen Körpers hat jedoch einstweilen so geringe Wahrscheinlichkeit, dass ich derselben keinen grossen Werth beilege und die Möglichkeit, dass hier ein Gemenge vorhanden sei, nicht bestreiten will. Jedenfalls zerlegt sich die Substanz sehr leicht, reducirt Silberlösung beim Kochen und liefert beim Erwärmen mit Salzsäure reichliche Mengen von Salicylaldehyd. Wird das Kochen mit Salzsäure fortgesetzt, bis der Geruch nach Salicylaldehyd vollständig verschwunden und die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist, so scheidet sich nach dem Erkalten ein amorpher Körper ab, der sich in Kali mit blauvioletter Fluorescenz löst und aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt wurde. Es liegt hier offenbar auch ein aus Toluylendiamin und Salicylaldehyd entstehendes Condensationsprodukt vor, ähnlich wie das weiter unten beschriebene, doch habe ich dieses nicht krystallisirt erhalten können und daher nicht näher untersucht.

Erhitzt man aber 1 Theil Diamin mit 1.5—2 Theile Aldehyd 18 Stunden auf 135° und zieht die erhaltene Masse mit sehr verdünnter heisser Salzsäure aus, so scheiden sich beim Erkalten dieser Lösung ölige oder halb feste Massen ab, von denen getrennt wird. Das Filtrat wird dann mit concentrirter Salzsäure gefällt, wodurch ein fester, aber nicht krystallinischer, weisser Niederschlag entsteht. Zur Reinigung des so gewonnenen Körpers habe ich 3 verschiedene Methoden benutzt, von denen die zuletzt erwähnte wohl die beste ist.

1) Das eben erwähnte salzsaure Salz wird mit kohlen saurem Ammoniak zerlegt, der Niederschlag in Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure versetzt und das sich beim Stehen in gelben Nadeln ausscheidende pikrinsäure Salz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Pikrat wird dann in Kali gelöst, durch

CO<sub>2</sub> gefällt und der Niederschlag aus Alkohol oder besser Amylalkohol mehrfach umkrystallisirt.

2) Das salzsaure Salz wird in alkoholischem Kali gelöst und dann sehr viel Aether zugesetzt (wobei eine prachtvolle blauviolette Fluorescenz sichtbar wird). Es scheidet sich ein braunes Oel ab, von dem man durch Filtriren trennt, alsdann destillirt man den Aether und den grössten Theil des Alkohols ab, wo eine schwach gefärbte Flüssigkeit zurückbleibt, die sehr bald zu hübschen Nadeln erstarrt. Man löst in Wasser, fällt durch Kohlensäure und krystallisirt den Niederschlag mehrfach aus Amylalkohol um.

3) Das salzsaure Salz wird in alkoholischer Lösung mit etwas Goldchlorid und dann mit wenig Wasser versetzt, von dem ausfallenden braunen Oel getrennt, zum Filtrat genügend Goldchlorid und Wasser zur Ausfällung des Chlorhydrats hinzugefügt und das in hübschen, gelben Nadeln niedergeschlagene Golddoppelsalz filtrirt und mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es wird dann in alkoholischer Lösung durch H<sub>2</sub>S zerlegt, vom Schwefelgold filtrirt und das Filtrat zur Krystallisation eingedunstet. Die Krystalle werden in Kali gelöst, durch CO<sub>2</sub> gefällt und der Niederschlag wie oben gereinigt. Die Analysen der verschiedenen Darstellungen stimmen etwa mit der Formel C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>.

	Gefunden								Ber. f. C <sub>35</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
C	75.87	75.82	76.33	75.54	75.43	—	—	—	75.53
H	6.05	6.00	5.87	5.54	5.79	—	—	—	5.75
N	10.37	9.8	10.0	11.2	9.4	10.6	9.6	—	10.07.

Danach wäre der Körper aus 2 Mol. Toluylendiamin und 3 Mol. Salicylaldehyd entstanden



und er gehört dann nicht zu der Klasse der Aldehydine. Ich habe ihm einstweilen den Namen Azurin gegeben, wegen einer prachtvollen violettblauen bis reinblauen Fluorescenz, welche die meisten Lösungen namentlich aber die alkalische Lösung desselben auszeichnet.

Das Azurin krystallisirt in kleinen, wie es scheint rechteckigen Täfelchen, es ist farblos und ziemlich stark glänzend. Es schmilzt unzersetzt bei 250.5° zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit. Es ist leicht löslich in Amylalkohol und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Toluol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform und fast gar nicht löslich in Ligroin. In Kali löst es sich sehr leicht zu einer farblosen, stark fluorescirenden Flüssigkeit auf. Das Absorptionsspectrum dieser Lösung scheint sich ziemlich gleichmässig auf den stark brechbaren Theil rechts von F zu erstrecken. Aus der kalischen Lösung wird das Azurin durch CO<sub>2</sub> ausgefällt. Auch in verdünnten Säuren löst sich dasselbe beim Erwärmen auf und wird aus solchen Lösungen durch Ammoniak oder besser durch kohlen-saures Ammoniak

ausgefällt. Es scheint daher die Charaktere eines Phenols und einer schwachen Base zu besitzen.

Ich begnüge mich für heute mit diesen wenigen Andeutungen und behalte mir weitere Mittheilungen über diesen interessanten Körper vor, sobald ich einige seiner Derivate genauer untersucht haben werde.

#### Paraphenylendiamin und Benzaldehyd.

Werden die beiden Körper, die schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken, im Verhältniss von 1 Mol. Diamin zu 2 Mol. Aldehyd längere Zeit auf 110—120° erhitzt, so entsteht eine selbst bei dieser Temperatur feste Masse. Dieselbe wurde mit sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die Lösung, die beim Erkalten ein Oel ausscheidet, filtrirt und mit Kali gefällt. Es entsteht ein Oel, das bald zu Flocken erstarrt. Diese wurden zuerst aus Ligroin und dann mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch schöne Blätter von starkem Silberglanz und dem Schmelzpunkt 138—140° erhalten werden.

Eine weit bessere Ausbeute an diesem Körper, den ich Dibenzylidenparaphenylendiamin nenne, erhält man, wenn man die Masse nach dem Erhitzen mit Alkohol auszieht und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analysen der Substanz führen zur Formel  $C_{20}H_{16}N_2$ .

	Gefunden	Berechnet
C	84.31	84.51
H	6.06	5.64
N	9.90	9.85.

Er ist also ähnlich wie Tolubenzaldehydin aus 1 Mol. Diamin und 2 Mol. Aldehyd entstanden, verhält sich aber ganz anders wie dieses. Denn wenn es sich auch in warmer, verdünnter Salzsäure löst, wie dies die oben in erster Linie gegebene Darstellung beweist, so findet dabei stets eine Zerlegung in die Componenten Phenylendiamin und Benzaldehyd statt, welche letzteres leicht an seinem Geruch erkannt wird. So habe ich denn auch keine Salze des Dibenzylidenparaphenylendiamins gewinnen können, ich erhielt statt dieser die Salze des Paraphenylendiamins. Sulfat und Pikrat des letztern habe ich auf diese Weise dargestellt und analysirt. Auch eine Verbindung mit Jodäthyl konnte nicht gewonnen werden, da schon beim Erwärmen damit auf 100° eine harzige Masse entstand, aus der sich keine bestimmten Körper abscheiden liessen.

Die Beschreibung anderer Aldehydine, namentlich die des Ortho-Phenylendiamins, sowie weitere Mittheilungen über die hier beschriebenen Körper behalte ich mir vor.

Zum Schluss dieser Abhandlung möchte ich noch meinem Privatassistenten Dr. Rügheimer für die unermüdliche und werthvolle Hilfe, die er mir bei dieser langwierigen und mühevollen Untersuchung leistete, meinen besten Dank auszusprechen.

**146. A. Ladenburg: Experimentelle Methode zur Erkennung von Orthodiaminen ihren Isomeren gegenüber.**

(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der obigen Mittheilung geht hervor, dass sich das Orthotoluylendiamin Aldehyden gegenüber ganz anders verhält, als Para- und Metaphenylendiamin. Während Ersteres gegen Säuren beständige Körper von basischen Eigenschaften erzeugte, war dies bei den Verbindungen der Para- und Metareihe nicht der Fall. Besondere Bedeutung verdient in dieser Beziehung die Gewinnung von Tolubenzaldehydin aus salzsaurem *o*-Toluylendiamin und Benzaldehyd unter Salzsäureentwicklung:



Eine solche Zersetzung der Chlorhydrate konnte weder bei dem Para- noch bei dem Metaphenylendiamin beobachtet werden. Ich habe mir daher die Frage vorgelegt, ob diese Reaction nicht zur directen Erkennung von Orthodiaminen führen könne. Die darauf hin angestellten Versuche haben denn auch gezeigt, dass solches sehr leicht ausführbar sei, und es lässt sich aus den von mir gefundenen Thatsachen der voraussichtlich allgemein geltende Satz ableiten, dass das Chlorhydrat eines Orthodiamins, wenn es mit einigen Tropfen Bittermandelöl übergossen auf 100—120° einige Minuten erwärmt wird, deutlich Salzsäure entwickelt, während dies bei den Meta- und Paradiaminen nicht der Fall ist.

Zur Ausführung des Versuchs wird etwa 0.1 Gr. des Chlorhydrats einer solchen Base, welches vorher von Wasser und Salzsäure sorgfältig befreit wird, in einem Reagirzylinder mit einigen Tropfen Bittermandelöl übergossen und dann einige Minuten auf 100° erwärmt. Der Nachweis der Salzsäure geschieht durch einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab, der an die Mündung des Reagirzylinders gehalten wird.

**Belegversuche.**

- 1) Orthophenylendiaminchlorhydrat aus Orthonitrobenzanilid dargestellt. Giebt schon unter 100° deutliche Salzsäurereaction.
- 2) Metaphenylendiaminchlorhydrat aus Dinitrobenzol giebt selbst bei 120° keine Spur von Salzsäure.