

Nur das prikrinsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. aus heissem Wasser krystallisirt es ohne Krystallwasser in schönen, gelben Nadeln, deren Analyse

C 47.74 pCt.

H 3.55 -

ergab. Der Formel $C_6H_4N_2HC_3H_5 \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$ entsprechen

C 47.97 pCt.

H 3.47 -

Ich bin nun damit beschäftigt, von den schönen, beständigen Derivaten des Orthophenylendiamin durch Erhitzen mit Jodäthyl die Aethylverbindungen darzustellen und gedenke auch andere Diamine in ähnlicher Weise zu untersuchen.

Am Schlusse dieser Abhandlung fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Ladenburg meinen Dank auszusprechen für die vielseitige lebenswürdige Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Theil werden liess.

Kiel, 16. April 1878.

207. Hugo Schiff: Aldehydderivate von Aminen und Harnstoffen.

(Eingegangen am 24. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

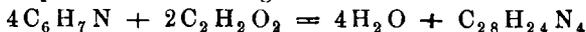
Seit dem Jahre 1864 bin ich zu wiederholten Malen auf aldehydische Derivate organischer Basen zurückgekommen und ausser drei längeren Abhandlungen in den Annalen der Chemie Suppl. III, p. 343, Bd. 140, p. 92 und 150, p. 193, bot sich mir öfters in anderen Abhandlungen Gelegenheit Einzelnes über derartige Verbindungen nachzutragen. In den meisten Fällen entspricht die Reaktion dem Schema: $C_nH_m(NH_2)_x + (R \cdot CHO)_x = xH_2O + C_nH_m(N=CHR)_x$.

Die sehr leicht und fast stets schon bei mittlerer Temperatur erfolgende Umsetzung entspricht ferner den Formelgewichten mit solcher Genauigkeit, dass ich erstere zur volumetrischen Bestimmung des typischen Wasserstoffs in basischen Aminen vorschlagen könnte (Ann. 159, p. 158). — Derivate aus Metatoluylendiamin und Benzaldehyd, Oenanthol und Salicylaldehyd, von einer Zusammensetzung wie sie A. Ladenburg für Derivate des Orthotoluylendiamins im vorigen Jahr (diese Berichte X, S. 1126) als neu ausgab (ausführlicher, diese Berichte XI, S. 590) finden sich bereits in den oben angeführten Veröffentlichungen beschrieben. Es ist auch bereits angegeben worden, dass zu derartigen Reaktionen in einzelnen Fällen auch Salze oder Bisulfitverbindungen der Basen angewandt werden können.

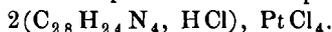
Im Laufe der letzten zehn Jahre habe ich mich öfters aufs Neue mit dieser Reaktion beschäftigt. Mittelst Anwendung auf andere Gruppen von Basen und von Aldehyden habe ich dieser Reaktion

einen immer allgemeineren Charakter zu geben gesucht und es hat sich in dieser Weise allmählig ein reichliches Material angehäuft, zu dessen Bearbeitung ich noch nicht gelangt bin. Die meisten der so dargestellten und analysirten Verbindungen können durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in ihre Componenten gespalten werden. Im Allgemeinen fehlt der basische Charakter und nur in vereinzelt Fällen können Chloroplatinate erhalten werden. Im Folgenden stelle ich einige kurze vorläufige Notizen, namentlich bezüglich des Verhaltens bivalenter Aldehyde und mehrsäueriger Basen zusammen, so über Glyoxal, Benzidin, Sulfoharnstoffe und über einige andere hieran sich reihende Verbindungen.

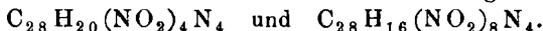
Glyoxal und Anilin. Die bereits Ann. 150, p. 124 nach Platinbestimmungen erschlossene Zusammensetzung der Verbindung wurde durch Analyse reinerer Präparate bestätigt gefunden. Aus den nicht zu verdünnten weingeistigen Lösungen der Componenten erhält man zunächst eine gelbliche, terpentinartige Masse, welche durch öfteres Waschen mit Essigsäure enthaltendem Wasser von Anilin und Weingeist befreit wird und dann fest und krystallinisch ist. Die Zusammensetzung entspricht der Gleichung:



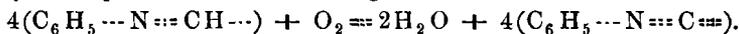
und dieser Formelgrösse entspricht ein Chloroplatinat



Durch längeres Schmelzen der Verbindung erfolgt Umwandlung in einen isomeren dunkelrothen Körper. Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure bilden in der Kälte die Nitroverbindungen:



Wird die von diesen Darstellungen herrührende, mit Wasser verdünnte Salpetersäure mittelst Kali gesättigt, so scheiden sich ölige Tröpfchen ab, welche den für das Phenylcarbylamin so höchst charakteristischen Geruch zeigen. Das Carbylamin könnte einen einfachen Oxydationsprozess seine Entstehung verdanken:



Die Verbindung konnte nicht in grösserer Menge gewonnen werden.

Glyoxal und Metatoluyldiamin. Die Verbindung setzt sich aus den weingeistigen Lösungen der Componenten als stark färbende, schwierig zu reinigende, braune Krystallmasse ab. Die Zusammensetzung entspricht:



d. h. die aus gleiche Molekülen der Componenten entstehende Verbindung hält, bei 100° getrocknet, noch $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zurück. Ein Chloroplatinat konnte nicht erhalten werden. Salpetersäure erzeugt ein in der Wärme verpuffendes Nitroprodukt, welches nicht analysirt wurde.

Glyoxal und Benzidin. Auch aus sehr verdünnten weingeistigen Benzidinlösungen (1—2 pCt.) setzt sich die Verbindung, auf Zusatz eines geringen Ueberschusses an Glyoxal, nur als gelbliches Krystallmehl ab und zwar fast vollständig im Verlauf von 24 Stunden. Wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in concentrirter Schwefelsäure unter Entstehung einer prachtvoll indigblau gefärbte Verbindung, welche bereits durch Wasser oder Weingeist zersetzt wird und über deren Natur kein Aufschluss erhalten werden konnte. Die Verbindung besitzt in so fern eine von derjenigen anderer ähnlicher Derivate abweichende Zusammensetzung, als bei ihrer Bildung kein Wasser austritt. Sie ist:



Bei 100—110° entweicht nur 1H₂O und die Verbindung färbt sich chromgelb. Mit Acetanhydrid entsteht ein schwierig zu reinigendes, nur wenig in Eisessig lösliches Acetylderivat, welches noch nicht näher untersucht ist, aber unter Zersetzung der primitiven Verbindung gebildetes Diacetylbenzidin zu sein scheint.

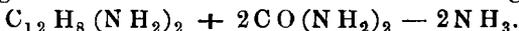
Benzidin und Acetaldehyd, Valeraldehyd, Oenanthol, Furfurol, Benzaldehyd und Salicylaldehyd bilden ebenfalls Verbindungen, welche aber auf ein Molekül Benzidin, zwei Moleküle Aldehyds enthalte. Die sehr wenig löslichen Derivate der Fettsäurealdehyde scheiden sich als Krystallmehl ab. Das bei 113—115° schmelzende Oenantholderivat ist übrigens in Benzol und in Aether sehr löslich. Das Furfurolderivat krystallisirt gut aus Weingeist, die Derivate der aromatischen Aldehyde am besten aus Benzol, so namentlich das Benzoylderivat in grossen, silberglänzenden Blättern, welche bei 231—232° schmelzen und krystallinisch erstarren. Alle diese Verbindungen lösen sich in der Kälte mehr oder weniger in concentrirter Schwefelsäure entweder farblos oder mit schwach röthlicher oder canariengelber Farbe, und diese Lösungen gaben auf Zusatz von Spuren rauchender Salpetersäure sehr intensive Färbungen, welche aber auf Wasserzusatz verschwinden. Nur das Acetylderivat gab ein Chloroplatinat von der Zusammensetzung:



Das Furfurolderivat giebt in alkoholischer Lösung mit Mineralsäuren, namentlich mit Salzsäure, prachtvoll roth gefärbte Verbindungen, von der Intensität der Salze des Rosanilins. Die Salzsäureverbindung kann in kleinen, metallisch glänzenden Nadeln erhalten werden. Bei längerem Kochen ihrer Lösungen, besonders bei Gegenwart von freier Säure, werden diese Verbindungen allmählig unter Absatz eines schwarzen Körpers zersetzt.

Benzidin und Phtalsäureanhydrid bilden bei 110—120° unter Wasserabscheidung eine krystallisirte, unter theilweiser Zersetzung destillirbare Verbindung, welche aus kochendem Petroleum in verfilzten Nadeln krystallisirt. Die Verbindung ist noch nicht analysirt.

Benzidin und Harnstoff wirken ebenfalls bei 110—120° unter reicher Ammoniakentwicklung auf einander ein und gaben eine fast allen Lösungsmitteln widerstehende krystallinische Verbindung, welche zur Reinigung in concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Wasser ausgefällt werden musste. Die Zusammensetzung ist:

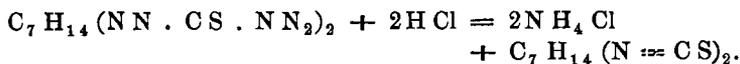


Benzidin und Senföle wirken selbst in verdünnten, weingeistigen Lösungen schon bei mittlerer Temperatur mit grösster Leichtigkeit auf einander ein und liefern Verbindungen, welche der Formel:



entsprechen. Das Allylderivat krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln. Das Phenylderivat ist auch in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich, krystallisirt aber aus einer Mischung von Anilin und Alkohol in kleinen Nadeln. Auch diese Verbindungen geben mit Schwefelsäure und Spuren von Salpetersäure intensive, aber rasch vergängliche Farbenreaktionen.

Sulfoharnstoff und Oenanthol wirken in alkoholischer Lösung erst bei Zusatz eines Tropfens Salzsäure unter Erwärmung auf einander ein. Wird die alkoholische Lösung des in dieser Weise entstehenden Oenanthodisulfureids mit mehr Salzsäure versetzt, so erstarrt das Ganze durch Ausscheidung von reinem Salmiak und es entsteht ein Oenanthylsenföl nach der Gleichung:

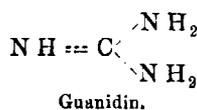
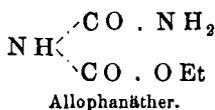
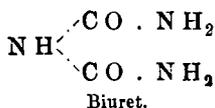


Letzteres ist ein dickes Oel von weniger scharfem, als unerträglich ekelerregendem Geruch. Das Senföl, in concentrirtem alkoholischem Ammoniak gelöst, giebt nach einiger Zeit Krystalle des primitiven Disulfureids. Wird letzteres mit Oenanthol erwärmt, so bildet sich ein Polysulfureid, welches nur als glasartige Masse erhalten und nicht analysirt wurde.

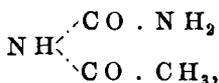
Wie ich bereits bei einer früheren Gelegenheit (diese Berichte X, Seite 1382) bemerkt habe, ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen zwei NH_2 -Gruppen, welche in demselben Molekül an zwei verschiedene CO -Gruppen gebunden sind, durch direkte Einwirkung von Aldehyden mit einander zu verketten. Es war mir in dieser

Beziehung interessant mit dem Harnstoff $CO \begin{cases} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{cases}$ die folgenden

drei Derivate desselben:



zu vergleichen in der Voraussetzung, dass Letzteres wie der analog constituirte Harnstoff sich verhalten werde. Aldehyde wirken in der That auf die beiden ersteren Körper selbst in mässiger Wärme nicht ein; es zeigen dieselben völlig das Verhalten von monosubstituirten Harnstoffen, welche weiteren direkten Substitutionen nur schwer zugänglich sind, etwa wie eine andere dem Biuret und dem Allophanäther analog constituirte Verbindung



nämlich wie Acetylharnstoff, welche ich ebenfalls, sowohl den Aldehyden als auch anderen Agentien gegenüber, sehr wenig reaktionsfähig fand. — Dagegen wird das Guanidin bereits in concentrirter, wässriger Lösung unter starker Erwärmung angegriffen. Selbst bei Abkühlung ist die Einwirkung des Acetaldehyds so energisch, dass ein Theil desselben in Aldehydharz verwandelt wird. Leider habe ich die Aldehydderivate des Guanidins nicht in zu eingehender Untersuchung einladender Form erhalten können. Das Acetderivat ist eine harzige Masse, das Oenanthderivat bildet eine gelbliche, glasartige Substanz, welche auch nach 14 monatlichem Stehen im Exsiccator keine Spur von Krystallisation zeigt. Wiederholt und mit stets reineren Präparaten von Guanidin bin ich auf das Verhalten desselben zu Aldehyden zurückgekommen, ohne zu krystallisirten Produkten gelangen zu können. Nur soviel steht mir fest, dass die beobachtete Einwirkung weder auf einen Gehalt an Harnstoff, noch auf einen etwaigen Ammoniakgehalt des Präparats zurückgeführt werden kann.

Auch Aldehydammoniak wirkt bei 100° kaum auf Allophanäther ein. In alkoholischer Lösung und bei 170° erhält man Oxyaldin, Ammoniumcarbonat, Uräthan und Biuret, während Alkohol allein bei 170° kaum auf Allophanäther verändernd einwirkt. Mit vielen amidartigen Körpern der Harnsäuregruppe, sowie auch mit Glykochol, Leucin und ähnlichen Körpern habe ich umsonst versucht, Aldehydderivate zu erhalten.

Sehr zahlreiche Versuche habe ich mit festen Pflanzenalkaloiden angestellt, um etwa das Verhalten der Aldehyde als Beitrag zur Aufklärung der Constitution jener Alkaloide zu verwerthen. Zu diesen Versuchen dienten Acet-, Oenanth- und Benzaldehyd und als allgemeines Resultat ergibt sich, dass keines der untersuchten festen Pflanzenalkaloide Aldehydderivate zu liefern im Stande ist. Es steht dies mit dem Verhalten der Alkyljodüre, welche

mit den festen Pflanzenalkaloiden direkt Jodüre von Ammoniumbasen liefern, völlig in Uebereinstimmung.

Einige Aldehydderivate des α -Naphtylamins sind früher in meinem Laboratorium von G. Papasogli (Annalen d. Chem. 171, Seite 137) untersucht worden. Weitere Versuche mit Naphtylamin und mit flüssigem Toluidin haben keine Resultate geliefert, worin diese Basen sich etwa vom allgemeinen Verhalten des Anilins, des festen Toluindins und ähnlicher, abweichend gezeigt hätten.

Ich behalte mir vor, auf einzelne der in dieser Notiz summarisch angeführten Verbindungen in späteren Veröffentlichungen ausführlicher zurückzukommen.

Turin, Universitäts-Laboratorium.

208. A. Ladenburg: Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung.

[In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.]

Hr. Hugo Schiff schreibt: „Derivate aus Metatoluyldiamin und Benzaldehyd, Oenanthol und Salicylaldehyd von einer Zusammensetzung, wie sie A. Ladenburg für Derivate des Orthotoluyldiamins im vorigen Jahr als neu ausgab, finden sich bereits in den oben angeführten Veröffentlichungen beschrieben.“

Dazu möchte ich bemerken, dass die von mir aus Orthodiaminen und Aldehyden dargestellten Basen nicht nur als neu ausgegeben wurden; sondern auch neu sind. Mit den aus Meta- und Paradiaminen entstehenden Körpern sind sie allerdings isomer, verhalten sich aber ganz von diesen verschieden. Meine Untersuchung bezweckte die Feststellung und Aufklärung dieser Verschiedenheiten und ich habe, da ich die Arbeit des Hrn. Schiff kannte und citirte (diese Ber. X, 591) dessen Resultate dazu auch verwerthen können. Zu einer Reclamation seinerseits liegt aber nicht der mindeste Grund vor.

209. J. Romeny: Ueber das Methylenmethylamin.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 24. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird Trimethylamin im Wasserstoffstrome durch eine dunkelroth glühende Röhre geführt, so condensirt sich in einer gekühlten Vorlage eine flüssige Base. Nebenbei treten Ammon, Cyan und Kohlenwasserstoffe auf.

Die Flüssigkeit, deren Ausbeute auf etwa 44 pCt. des angewandten Trimethylamins kommt, erfährt schon an und für sich Zersetzung; kann daher nur ohne grösseren Verlust in Vacuo destillirt werden.