

heiten kaum in Betracht. Gefunden wurden die Dampfdichten zu 8.15 und 8.23, während obiger Formel 7.93 entspricht.

Die Salze der Base sind alle goldgelb gefärbt und besitzen die Lösungen derselben eine intensiv grüne Fluorescenz, die besonders schön in verdünnten alkoholischen Lösungen sich zeigt.

Das salzsaure Salz $C_{17}H_{11}N, HCl$ bildet, aus Wasser krystallisiert, kleine Säulen, aus einer alkoholischen Lösung der Base durch Salzsäure gefällt, feine Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem, viel reichlicher in heissem Wasser und sehr wenig in Alkohol.

Das jodwasserstoffsäure Salz $C_{17}H_{11}N, HJ$ gleicht vollkommen dem salzsauren, ist nur in Wasser etwas schwieriger löslich.

Das schwefelsäure Salz, durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{11}N, H_2SO_4$. Es bildet Nadeln, die sich reichlich in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser und schwer in Alkohol lösen.

Durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und Pikrinsäure erhält man feine Nadeln, die sich nicht in Wasser und kaum in Alkohol lösen und der Formel, $C_{17}H_{11}N, C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, entsprechen.

Das Platinsalz, $(C_{17}H_{11}N, HCl)_2PtCl_4$, besteht aus mikroskopischen Nadeln und ist in Wasser unlöslich.

In Bezug auf Farbe und Fluorescenz erinnert die neue Base lebhaft an Acridin. Die nähere Untersuchung wird wohl Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Constitution bieten und damit den Schlüssel zur Ermittlung der Lagerung der Atome im Alizarinblau liefern.

Zürich, den 20. August 1878.

432. A. Ladenburg: Einfache Methode zur Darstellung der Aldehydine.

[Der Berliner Akademie den 27. Juni vorgelegt.]

(Eingegangen am 26. August.)

Vor einigen Monaten habe ich gezeigt, dass sich die Orthodiamine von ihren Isomeren u. A. wesentlich dadurch unterscheiden, dass sie mit den Aldehyden beständige salzbildende Basen, die Aldehydine, erzeugen, während die Meta- und Paradiamine, wie dies sowohl aus den Untersuchungen von H. Schiff, wie aus meinen eignen hervorgeht mit den Aldehyden Körper bilden, welche durch verdünnte Säuren sehr leicht in die Componenten Aldehyd und Diamin gespalten werden¹⁾. Diese Reaction ist so charakteristisch, dass ich darauf

¹⁾ Diese Berichte X, 590.

eine Methode zur Erkennung der Orthodiamine ihren Isomeren gegenüber gründen konnte, für deren Anwendbarkeit ich in der folgenden Abhandlung noch einige Beispiele vorlege.

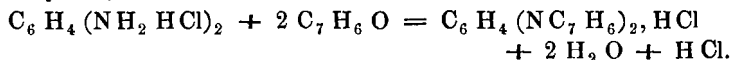
Was die Darstellung der Aldehydine betrifft, so habe ich früher zwei Methoden angegeben, darin bestehend, dass man entweder das Diamin mit dem Aldehyd auf 120—160° erhitzt, oder das trockne Chlorhydrat des Diamins mit dem Aldehyd bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung erwärmt.

In beiden Fällen waren die Ausbeuten gering und namentlich waren die aus dem Furfuraldehyd gewonnenen Basen, die Furfuraldehydine, stets nur in sehr kleinen Mengen erhalten worden, weshalb auch früher von einer eingehenden Untersuchung dieser Basen abgesehen werden musste. Ich habe mich daher bemüht, eine bessere Methode zur Darstellung dieser Basen zu finden, und bin dabei zu dem unerwarteten Resultate gelangt, dass schon beim Schütteln verdünnter wässriger Lösungen eines Orthodiaminchlorhydrats mit dem Aldehyd unter Wärmeentwicklung die Bildung des Aldehydins vor sich geht. Es entstehen meist zunächst zähe Massen, die aber nach längerer Zeit oder durch Zufügen kleiner Mengen von Alkohol und Schütteln ziemlich rasch in das farblose krystallinische Chlorhydrat der neuen Base verwandelt werden. Dieses direct gewonnene salzsaure Salz, dessen Menge gewöhnlich mit der von der Theorie geforderten übereinstimmt, ist übrigens nicht rein und muss trotz des guten Aussehens meist wiederholt umkrystallisirt werden, ehe es für die Analyse brauchbar ist. Dadurch wird natürlich die Ausbeute verringert, doch beträgt sie im Allgemeinen 50—70 pCt. der theoretischen. So wurden aus 5 g salzsaurem Ortho-Toluyldiamin in 100 g Wasser gelöst durch Schütteln mit 5 g Bittermandelöl, zunächst eine zähe Masse gewonnen, die sich nach zwölfstündigem Stehen in weisses krystallinisches Salz verwandelt hatte. Dieses wurde abfiltrirt, mit etwas Aether gewaschen und abgepresst, dann in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, von einem kleinen Rückstand getrennt und die Lösung nach dem Erkalten durch concentrirte Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wurde dann noch aus heisser, sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, wo er in weissen, hübschen Nadeln erhalten wurde, die als reines salzsaures Tolubenzaldehydin betrachtet werden konnten. Davon wurden 5 g, also etwa 62 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen.

Noch besser gestaltet sich die Darstellung der Furfuraldehydine, welche in den folgenden Abhandlungen beschrieben werden, doch ist es hier zweckmässig, keine so verdünnte Lösung anzuwenden, da die Chlorhydrate der entstehenden Basen leichter löslich sind als die der Benzaldehydine. Auch die dem Anisaldehyd entsprechenden Aldehydine sind nach dieser Methode dargestellt, doch sind hier die direct

gewonnenen Salze viel weniger rein und die Ausbeuten entsprechend schlechter. Aus dem Acetaldehyd entstehen durch Zusammenbringen mit Orthodiaminchlorhydraten auch Aldehydsalze, doch sind diese in Wasser leicht löslich, und ich habe bisher die Schwierigkeiten der Reinigung noch nicht vollkommen zu überwinden vermocht.

Zum Schluss dieser Mittheilung glaube ich noch darauf hinweisen zu sollen, dass die hier beschriebene Reaction nach zwei Seiten hin von Interesse ist. Beachtet man nämlich die Bildungsgleichung der Aldehydine, so hat man z. B.



Es findet also erstens in wässriger Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur eine Wasserausscheidung statt, und es wird zweitens aus einem Salz durch den Aldehyd Säure in Freiheit gesetzt. Das Erste findet eine Analogie in der Salzbildung aus Base und Säure, während ich für das Andere keinen analogen Fall anzuführen wüsste.

Nicht undenkbar wäre es, dass diese Reaction, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur und in wässriger Lösung vollzieht, in dem Pflanzenleben eine Rolle spielte und mitwirkte bei der Bildung einiger jener complicirten und wichtigen stickstoffhaltigen Körper, welche wir unter dem Namen der Alkaloide zusammenfassen.

433. A. Ladenburg: Experimentelle Ortsbestimmungen.

(Eingegangen am 26. August.)

In einer früheren Mittheilung habe ich eine Methode angegeben, welche die Orthodiamine von ihren Isomeren zu unterscheiden gestattet. Dieselbe besteht einfach darin, dass man das betreffende Diaminchlorhydrat mit Benzaldehyd auf 100° erwärmt und beachtet, ob dabei eine Salzsäureentwicklung stattfindet oder nicht. Nur im ersten Fall liegt ein Orthodiamin vor. Nachdem ich die Richtigkeit der Methode früher an 7 ihren Constitution nach bekannten Diaminen nachgewiesen hatte, habe ich sie jetzt benutzt, um bei 2 ihrer Structur nach nicht sicher oder gar nicht bekannten Diaminen diese festzustellen und bei einem dritten dem α -Naphtalindiamin wenigstens gewisse Anhaltspunkte darüber zu geben.

α - und β -Naphtalindiamin. Darmstädter und Wichelhaus haben gezeigt¹⁾, dass beim Nitriren von α -Nitronaphtalin zwei verschiedene Dinitronaphtaline entstehen, deren Trennung übrigens ziemlich schwierig ist, namentlich gelingt es nicht leicht grössere Mengen des bei 170° schmelzenden sog. β -Dinitronaphtalins in reinem Zu-

¹⁾ Diese Berichte I, 274.