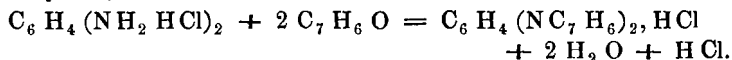


gewonnenen Salze viel weniger rein und die Ausbeuten entsprechend schlechter. Aus dem Acetaldehyd entstehen durch Zusammenbringen mit Orthodiaminchlorhydraten auch Aldehydsalze, doch sind diese in Wasser leicht löslich, und ich habe bisher die Schwierigkeiten der Reinigung noch nicht vollkommen zu überwinden 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  $\alpha$ -Naphtalindiamin wenigstens gewisse Anhaltspunkte darüber zu geben.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalindiamin. Darmstädter und Wichelhaus haben gezeigt<sup>1)</sup>, dass beim Nitriren von  $\alpha$ -Nitronaphtalin zwei verschiedene Dinitronaphtaline entstehen, deren Trennung übrigens ziemlich schwierig ist, namentlich gelingt es nicht leicht grössere Mengen des bei 170° schmelzenden sog.  $\beta$ -Dinitronaphtalins in reinem Zu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte I, 274.

stande zu erhalten. Ich habe mich zur Trennung des Eisessigs und Benzols bedient, also etwa ebenso gearbeitet wie Aguiar <sup>1)</sup>. Die Reduction habe ich jedoch nicht wie dieser mittelst Jod und Phosphor, sondern durch Zinnchlorür in alkoholisch salzsaurer Lösung ausgeführt.

Bei der Verarbeitung des  $\alpha$ -Dinitronaphtalins (Schmelzpkt. 215<sup>o</sup>) scheidet sich nach beendeter Reduction beim Erkalten das Zinndoppelsalz in weissen Blättchen aus. Diese wurden filtrirt und in heisser wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Nach dem Filtriren vom Schwefelzinn krystallisirt das Chlorhydrat des Naphtalindiamins beim Erkalten aus, dessen Menge durch Zusatz von concentrirter Salzsäure noch vermehrt werden kann. Von dem so gewonnenen Chlorhydrat wurde eine kleine Menge, nachdem sie auf dem Wasserbad keine Salzsäure mehr abgab, mit einigen Tropfen Bittermandelöl auf 100<sup>o</sup> erwärmt. Selbst nach längerer Zeit zeigten sich bei Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabs keine Spuren von Nebel. Das  $\alpha$ -Naphtalindiamin ist also keine Orthoverbindung. Es wäre möglich, dass es eine Paraverbindung ist, da das  $\alpha$ -Dinitronaphtalin gleichzeitig mit dem  $\beta$ -Dininaphtalin, einer Orthoverbindung, gebildet wird.

Die Reduction des  $\beta$ -Dinitronaphtalins wird ebenso wie die der  $\alpha$ -Verbindung ausgeführt. Da aber das entstehende Zinndoppelsalz in Alkohol löslich ist, so muss nach beendeter Reduction der Alkohol abdestillirt und das Zinndoppelsalz durch concentrirte Salzsäure ausgefällt werden. Das abgepresste Salz wird in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, die Lösung durch Soda fast neutralisirt und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die vom Schwefelzinn getrennten Lösungen liefern nach dem Concentriren durch Zusatz von concentrirter Salzsäure ein fast weisses, krystallinisches Chlorhydrat. — Wird eine kleine Menge dieses Salzes so lange auf 100<sup>o</sup> erhalten bis es keine Salzsäure mehr abgiebt, dann mit wenig Benzaldehyd von Neuem auf 100<sup>o</sup> erwärmt, so erfolgt ziemlich rasch eine sehr deutliche Salzsäureentwicklung. Es liegt hier also ein Orthodiamin vor und das bei 170<sup>o</sup> schmelzende Naphtalindiamin kann daher als  $\alpha\beta$ -Diamin angesehen werden.

#### Orthometatoluyldiamin.

Dieser Körper ist von Beilstein und Kuhlberg aus Orthotoluidin dargestellt worden <sup>2)</sup>. Ich habe nach den Angaben dieser Chemiker gearbeitet und ging von einem Orthotoluidin aus, das nach Schad oder Rosenstiehl gereinigt, ein Acetderivat lieferte, welches nach Destillation und Krystallisation bei 109—110<sup>o</sup> schmolz. (Beilstein und Kuhlberg gaben 107<sup>o</sup> an). Dasselbe wurde in Mengen von 2 g in 5—6 g rauchende, kalt gehaltene Salpetersäure von

<sup>1)</sup> Diese Berichte. V, 370.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 158, 335.

spec. Gew. 1.45 eingetragen, die Lösung sich bis zum Eintritt der Gasentwicklung erwärmen lassen und dann sofort auf Eis gegossen, wo sich ein sehr bald erstarrendes, hellgelbes Nitroprodukt ausschied. Dieses wurde filtrirt, ohne weitere Reinigung durch verd. Schwefelsäure zerlegt und durch Ammoniak gefällt. Das so gewonnene Nitrotoluidin wurde mehrfach aus Wasser umkrystallisirt. So wurde schliesslich ein ziemlich constant zwischen 129 und 130.5<sup>0</sup> schmelzendes, in hellgelben Nadeln krystallisirendes Produkt erhalten. Nach Beilstein und Kuhlberg liegt der Schmelzpunkt zwischen 127—128<sup>0</sup>.

Nachdem nun dieses Nitrotoluidin mit Zinn und Salzsäure reducirt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt war, erhielt ich ein Chlorhydrat, das in der üblichen Weise mit Bittermandelöl behandelt deutliche, aber nur sehr geringe Mengen von Salzsäure entwickelte. Das Auftreten von Salzsäure war so unbedeutend, dass ich sogar, als ich den Versuch das erste Mal mit sehr kleinen Mengen von Diaminchlorhydrat anstellte, gar keine Salmiaknebel beobachtet hatte. Diese Unsicherheit in dem Ausfall des Versuchs brachte mich auf die Ansicht, dass hier das Orthodiamin nur als Verunreinigung eines Isomeren vorliegt, welche auch in der Folge ihre volle Bestätigung fand.

Dass man es mit verschiedenen Körpern zu thun hatte, zeigte schon die Mutterlauge des oben erwähnten bei 129—130.5<sup>0</sup> schmelzenden Nitrotoluidins. Diese gab niedriger, bei etwa 122<sup>0</sup>, schmelzende Krystalle und zwar waren neben den hellgelben noch in geringer Menge dunkelbraune Krystalle vorhanden. Zur weiteren Reinigung wurde nun nach dem Vorgang von Beilstein und Kuhlberg nach der Reduction das schwer lösliche, sehr schön krystallisirende Zinndoppelsalz isolirt. Das daraus gewonnene Chlorhydrat gab mit Bittermandelöl keine Spur einer Salzsäureentwicklung. Aus der Mutterlauge dieses Zinndoppelsalzes wurde dagegen ein Chlorhydrat gewonnen, welches mit Benzaldehyd deutliche Salzsäureentwicklung zeigte.

Daraus ergibt sich also, dass die Hauptmenge des aus Orthotoluidin entstehenden Diamins<sup>1)</sup> kein Orthodiamin ist, sondern dass ihm die Stellung 1.2.5 (CH<sub>3</sub> bei 1) zukommt, weil das zugehörige bei 130<sup>0</sup> schmelzende Nitrotoluidin durch salpetrige Säure und Alkohol Metanitrotoluol liefert. Ob das daneben in kleiner Menge vorhandene Orthodiamin 1.2.3 Toluylendiamin ist, dessen Entstehen nicht unwahrscheinlich wäre, wage ich nicht zu behaupten. Es könnte auch 1.3.4 Toluylendiamin sein, aus Paratoluidin entstanden, das trotz der Reinigung neben Orthotoluidin vorhanden gewesen sein könnte.

---

<sup>1)</sup> Beilstein und Kuhlberg geben an, der Schmelzpunkt dieser Base läge gegen 80<sup>0</sup>. Ich habe 65<sup>0</sup> gefunden, doch kann ich auf diese Differenz kein Gewicht legen, da das von mir erhaltene Diamin möglicherweise noch Spuren von Wasser enthielt, das ich nicht ganz entfernen konnte, da die Base auch im Vacuum über Schwefelsäure sich nach einiger Zeit dunkel färbte und zersetzte.

---