

### 434. A. Ladenburg u. Th. Engelbrecht: Ueber einige Phenylaldehydine.

(Eingegangen am 26. August.)

Das zu diesen Versuchen benutzte Orthophenyldiamin wurde nach Stöver<sup>1)</sup> aus Orthonitrobenzanilid dargestellt, indem dieses mit alkoholischer Kalilauge zerlegt und das so gewonnene, gehörig gereinigte, bei 71° schmelzende Nitranilin durch Zinnchlorür reducirt wurde.

#### I. Phenylbenzaldehydin.

Das beste Verfahren, diese Base darzustellen, besteht darin, dass man eine verdünnte, wässrige Lösung von salzsaurem Orthophenyldiamin (1 Theil Salz in 10 Theilen Wasser) mit der berechneten Menge Benzaldehyd (2 Mol. Aldehyd auf 1 Mol. Chlorhydrat) kräftig durchschüttelt. Das Gemisch erwärmt sich, und nach einiger Zeit scheiden sich kleine Flocken ab. Nach längerem Stehen ist die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Man befreit diesen durch Filtriren und Abpressen von der Mutterlauge und krystallisirt aus sehr verdünnter Salzsäure um. Aus dem jetzt schon ziemlich reinen Chlorhydrat wurde die Base durch Fällen mittelst Kali erhalten. Diese wurde dann wiederholt aus Alkohol, das erste Mal unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt.

Das Phenylbenzaldehydin  $C_6H_4(NC_7H_6)_2$  krystallisirt in farblosen, gut ausgebildeten, sechsseitigen Prismen, die in Wasser unlöslich, in kaustischen Alkalien wenig löslich, dagegen in Alkohol und Benzol leicht löslich sind. Es hat den Schmelzpunkt 133—134°.

Bei der Analyse gab es folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$
C	84.32	84.50
H	5.9	5.65
N	9.9	9.85
	<u>100.12</u>	<u>100.00.</u>

Wie die anderen Aldehydine, so ist auch dieses einsäurig.

Das direkt aus Phenyldiamin und Benzaldehyd gewonnene Chlorhydrat ist schwer zu reinigen. Rein erhält man es am besten aus reiner Base durch Auflösen in warmer, verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren. Es bildet farblose Prismen, die in Wasser nicht leicht löslich sind, und durch Kochen damit unter Abgabe von Salzsäure zerlegt werden. Beim Trocknen auf dem Wasserbade werden die Krystalle trübe, doch konnte kein Wassergehalt nachgewiesen werden. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, 463 und 1314.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2 \cdot HCl$
C	75.10	74.89
H	5.23	5.30
Cl	10.88	11.07.

Wird die Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid versetzt, so fällt das Platindoppelsalz als gelber Niederschlag, der aus heissem, verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt werden kann und dann in goldgelben Nadeln von der Formel  $(C_{20}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4$  gewonnen wird.

	Gefunden	Berechnet
Pt	20.36 pCt.	20.18 pCt.

Das Nitrat erhält man aus der Lösung des Chlorhydrats durch Zusatz von verdünnter Salzsäure als krystallinischen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird. Man gewinnt es dann in farblosen Prismen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Die Stickstoffbestimmung führt zur Formel  $C_{20}H_{16}N_2HNO_3$ .

	Gefunden	Berechnet
N	12.10 pCt.	12.10 pCt.

Löst man das Phenylbenzaldehydin in heisser, verdünnter Schwefelsäure, so krystallisirt beim Erkalten das Bisulfat in harten, warzenförmig zusammengewachsenen Krystallen aus. Werden dieselben von der Mutterlauge getrennt und aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol und verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt, so erhält man das Bisulfat in farblosen, glänzenden Blättchen krystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2H_2SO_4$
SO <sub>4</sub>	25.4	25.32
		25.13

Erhitzt man die Base mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 100—120° und löst das Produkt in heissem Wasser, so erhält man beim Erkalten hübsche Krystalle, die durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Der so gewonnene Körper ist die Jodäthylverbindung des Phenylbenzaldehydins, wie die folgende Analyse beweist:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{21}N_2J$
C	60.26	60.00
H	4.8	4.77

Die Verbindung bildet dicke, farblose Prismen, die in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich sind und bei 211—213° schmelzen.

In ganz ähnlicher Weise wird auch eine Jodmethylverbindung gewonnen, deren Analyse hier folgt:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2CH_3J$
C	58.81	59.15
H	4.48	4.45

Der Körper bildet dem vorigen ähnliche Prismen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen.

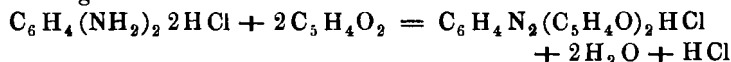
## II. Phenylfurfuraldehydin.

Diese Verbindung wurde in ähnlicher Weise gewonnen, wie das Benzaldehydin; nur wurde eine etwas concentrirtere Lösung von salzsaurem Phenylendiamin angewandt, etwa 1 Theil Salz auf 5 Theile Wasser. Diese Lösung wurde mit der berechneten Menge Furfurol geschüttelt, wodurch sich dann nach einiger Zeit die allerdings etwas dunkel gefärbten Krystalle des Chlorhydrats der neuen Base ausscheiden. Diese wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren und Behandlung mit Thierkohle gereinigt, und aus der Lösung durch Kali die Base gefällt. Diese wurde abgepresst, in Alkohol gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation eingedampft, doch konnte dieselbe so nicht ganz rein erhalten werden, da die Lösungen beim Stehen braun wurden und ein kaum krystallinisches Produkt absetzten.

Die Base wurde daher aus hochsiedendem Ligroïn, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt und daraus in fast farblosen, compacten Krystallen gewonnen. Diese gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2O_2$
C	72.86	72.72
H	4.94	4.54
N	10.7	10.6

Der Körper ist also Phenylfurfuraldehydin, entstanden nach der Gleichung:



Die neue Base ist einsäurig, schmilzt bei 95—96° und ist in Alkohol sehr leicht löslich, weniger löslich in Benzol und Toluol, schwer in Ligroïn und unlöslich in Wasser. In verdünnter Salzsäure löst sich die Base leicht, doch konnte das aus dieser Lösung durch Concentriren gewonnene krystallinische Chlorhydrat nicht rein erhalten werden, da es beim Auswaschen Salzsäure abzugeben scheint. Bei der Analyse wurde wenigstens stets zu wenig Chlor und zu viel Kohlenstoff und Stickstoff gefunden.

Dagegen konnte die Zusammensetzung desselben durch die des Platindoppelsalzes festgestellt werden, das durch Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung des Chlorhydrats in verdünnter Salzsäure gewonnen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält es dann in gelben Blättchen, deren Platinbestimmung ausgeführt wurde.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
Pt	20.67	21.00

Sehr charakteristisch für diese Base, wie für das homologe Toluolfurfuraldehydin (vergl. diese Berichte XI, 590) ist das Nitrat, das selbst

aus sehr verdünnten Lösungen des Chlorhydrats durch verdünnte Salpetersäure in Nadeln ausgefällt und aus etwas Salpetersäure haltigem Wasser umkrystallisirt werden kann. Es entspricht der Formel  $C_{16}H_{12}N_2O_2, HNO_3$ .

	Gefunden	Berechnet
C	58.3	58.6
H	4.12	3.9
N	12.95	12.84

Auch aus dieser Base wurde nur ein saures Sulfat gewonnen, das durch Lösen der Base in verdünnter Schwefelsäure erhalten und durch Umkrystallisiren gereinigt wurde.

	Gefunden	Berechnet für
$SO_4$	26.64	$C_{16}H_{12}N_2O_2, H_2SO_4$ 26.52

Beim Erhitzen von Phenylfurfuraldehydin mit Jodäthyl im Wasserbade erhält man eine klebrige Masse, aus der durch Auskochen mit Wasser nur wenig krystallinisches Produkt gewonnen wurde. Deshalb wurde die Lösung durch Behandlung mit Silberoxyd und Salzsäure in das zugehörige Chlorid verwandelt und dieses mit Platinchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde bei dem Versuch, ihn aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, theilweise unter Abscheidung von Platin zersetzt und nur ein kleiner Theil konnte im krystallinischen Zustand erhalten werden. Die Analyse desselben ergab:

	Gefunden	Berechnet für
Pt	19.45	$(C_{16}H_{12}N_2O_2C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ 19.87

Sehr leicht lässt sich die Jodmethylverbindung des Phenylfurfuraldehydins gewinnen, indem man die beiden Substanzen auf  $100^\circ$  erhitzt und das Produkt aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Man erhält so lange, etwas gelblich gefärbte Prismen, die bei  $192-193^\circ$  schmelzen und der Zusammensetzung  $C_{16}H_{12}N_2O_2, CH_3J$  entsprechen.

	Gefunden	Berechnet
C	49.96	50.24
H	3.97	3.71.

#### 435. A. Ladenburg und L. Rügheimer: Ueber die Aldehydine. (Eingegangen am 26. August.)

Anschliessend und zur Fortsetzung einer Untersuchung des Einen von uns (vergl. diese Ber. XI, 590) geben wir hier noch neues thatsächliches Material denselben Gegenstand betreffend.

##### I. Dibenzylidenamidobenzoësäure.

In erster Linie haben wir die durch Oxydation des Tolubenzaldehydins mittelst übermangansaurem Kalium entstehende Säure einer