

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
		$C_{16}H_{12}N_2O_2, H_2SO_4$
SO <sub>4</sub>	26.64	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
		$(C_{16}H_{12}N_2O_2C_2H_5Cl)_2PtCl_4$
Pt	19.45	19.87

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

Man erhält so lange, etwas gelblich gefärbte Prismen, die bei 192—193° 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

neuen Prüfung unterzogen. Früher war es zweifelhaft geblieben, ob dieselbe der Formel  $C_{21}H_{14}N_2O_2$  oder  $C_{21}H_{16}N_2O_2$  entsprechend zusammengesetzt sei. Es hat sich jetzt herausgestellt, dass die wasserstoffreichere Formel die richtige ist. Die neuerdings ausgeführten Analysen der Säure gaben nämlich folgende Resultate:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{21}H_{16}N_2O_2$	$C_{21}H_{14}N_2O_2$
C	77.13	76.55	76.83	77.30
H	5.00	4.91	4.87	4.29.

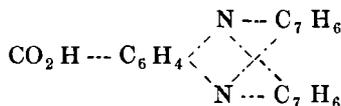
Bei der früher angeführten Analyse, welche nur 4.43 pCt. H ergeben hatte, hatte offenbar ein Wasserverlust stattgefunden. Das Kalksalz wurde erhalten, indem die Säure in etwas überschüssigem kohlensaurem Kali in der Wärme gelöst, mit Chlorcalcium versetzt und noch heiss von kohlensaurem Kalk abfiltrirt wurde. Beim Erkalten schied sich das Kalksalz der organischen Säure in Nadeln oder sechsseitigen Prismen ab, welche filtrirt und ausgewaschen wurden. Dieses Kalksalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter und in Alkohol ziemlich leicht löslich. Die Calciumbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für	
		$(C_{21}H_{15}N_2O_2)_2Ca$	$(C_{21}H_{13}N_2O_2)_2Ca$
Ca	5.61	5.76	5.80.

Zur Gewinnung des Silbersalzes wurde die Lösung der Säure in Kaliumcarbonat zur Trennung von letzterem mehrfach zur Trockne gedampft und mit absolutem Alkohol wieder aufgenommen, dann durch Höllensteinlösung gefällt, wodurch ein flockiger Niederschlag entsteht, der filtrirt und mit Alkohol und Wasser gewaschen wurde. Derselbe gab nach dem Trocknen bei  $105-110^0$  folgende Zahlen bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{21}H_{15}AgN_2O_2$	$C_{21}H_{13}AgN_2O_2$
C	58.01	57.93	58.19
H	3.58	3.45	3.00.

Wir glauben aus diesen Analysen den Schluss ziehen zu sollen, dass die Formel der Säure  $C_{21}H_{16}N_2O_2$  ist. Danach ist bei der Oxydation des Tolubenzaldehydins nur eine Umwandlung der  $CH_3$ -Gruppe in die  $CO_2H$ -Gruppe erfolgt und die Säure wäre als Dibenzylidenamidobenzoësäure



zu bezeichnen.

Weitere Versuche durch Spaltung die Constitution des Körpers festzustellen, sind einstweilen gescheitert. So z. B. widersteht die Säure der Einwirkung der concentrirten Salzsäure bei  $200^0$ . Sie scheidet sich daraus beim Erkalten unverändert in schönen grossen Krystallen

wieder aus. Erhitzt man auf  $220^{\circ}$  mehrere Stunden, so bildet sich eine graue zähe Masse, aus der uns bis jetzt nicht gelang, Charakterisirtes abzuscheiden.

## II. Tolufurfuraldehydin.

Ueber diese Base hat der Eine von uns schon früher berichtet. Nach der neuen, in einer der vorhergehenden Mittheilungen angegebenen Methode lässt sich die Verbindung viel leichter und in grösseren Mengen gewinnen, so dass wir den früheren Erfahrungen über diesen Körper noch einige neue hinzufügen können.

Zur Darstellung der Base wurden 20 g Orthotoluyldiaminchlorhydrat in 80 g Wasser gelöst und dann mit 20 g Furfurol versetzt. Es tritt sofort Erwärmung ein und die Masse färbt sich dunkelroth. Nach längerem Schütteln setzen sich Krystalle von salzsaurem Tolufurfuraldehydin ab. Die Masse wurde dann 10—20 Stunden stehen gelassen, wo sich eine beträchtliche Menge dieses Salzes abgeschieden hatte. Dieses wurde durch Filtration getrennt und abgepresst. Die Menge an diesem rohen, doch nur wenig gefärbten Salz war die von der Theorie verlangte. Dasselbe wurde in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die heisse Lösung wurde durch Kali gefällt und die ziemlich rasch erstarrende Base aus Ligroin umkrystallisirt, wobei harzartige Massen ungelöst bleiben. Der so gewonnene Körper, der zur Darstellung von Derivaten wohl als genügend rein betrachtet werden konnte und von dem etwa 55 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten wurden, musste zur vollständigen Reinigung noch mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt der jetzt gewonnenen Base lag bei  $119$  bis  $120^{\circ}$ , die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechn. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$
C	73.63	73.38
H	5.23	5.04.

Durch weiteres Umkrystallisiren aus Ligroin konnte der Schmelzpunkt übrigens bis auf  $128.5^{\circ}$  erhöht werden, wo er dann bei weiterem Umkrystallisiren constant blieb. Die Analyse dieser Substanz ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	73.41	73.38
H	4.77	5.04.

Früher war der Schmelzpunkt zu  $115$ — $116^{\circ}$  angegeben worden. Die dort angeführte Analyse stimmt ebensogut wie die jetzige auf die Formel  $C_{17}H_{14}N_2O_2$ , doch muss der Schmelzpunkt  $128.5^{\circ}$  als der richtige angesehen werden.

Wird die Base mit überschüssigem Jodmethyl auf  $100^{\circ}$  erwärmt und das Reactionsprodukt aus heissem Wasser 2mal umkrystallisirt, so erhält man schöne, stark glänzende Blätter, die bei  $195.5^{\circ}$  unter Zersetzung zu einer dunklen Flüssigkeit schmelzen.

Die Analyse der Krystalle ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2, CH_3J$
C	51.45	51.49
H	4.12	4.05.

Dieser Körper, der in kaltem Wasser sehr schwer und auch in Alkohol nicht leicht löslich ist, zeichnet sich durch einen ausserordentlich bitteren Geschmack, der dem des Strychnins nahe kommt, aus. Dies und seine natürlichen Alkaloiden nahestehende Zusammensetzung brachte uns auf den Gedanken, seine Wirkung auf den thierischen Organismus zu untersuchen. Er hat sich dabei sofort als ein starkes Gift herausgestellt, doch trat der näheren Untersuchung seiner physiologischen Wirkungen seine Schwerlöslichkeit in Wasser hindernd entgegen. Wir haben ihn daher in das entsprechende Chlorür verwandelt, was mit Hülfe von Chlorsilber leicht ausführbar ist.

Das Tolufurfuraldehydinmethylchlorür bildet in Wasser leicht lösliche, farblose, glänzende Blättchen, deren Zusammensetzung durch die Analyse des zugehörigen Platinsalzes festgestellt wurde. Letzteres wird als gelber Niederschlag bei Zusatz von Platinchlorid zu der wässerigen Lösung des Chlorürs erhalten. Derselbe lässt sich aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisiren, doch scheint dabei schwache Reduction einzutreten, da die Krystalle nicht mehr rein gelb sind und auch die Analyse keine guten Zahlen lieferte:

Gefunden	Berechnet für $(C_{18}H_{17}N_2O_2.HCl)_2 PtCl_4$
20.36	19.77.

Die Analyse des direct gewonnenen Niederschlags gab nach gehörigem Auswaschen ein gutes Resultat:

Gefunden	Berechnet
19.70	19.77.

Hr. Prof. Falck, der so gütig ist, die physiologische Untersuchung des Tolufurfuraldehydinmethylchlorürs auszuführen, hat uns einstweilen berichtet, dass 0.1 g des Körpers genügen, ein Meerschweinchen binnen einer Stunde zu tödten, während schon wenige Minuten nach dem Einspritzen eine starke Betäubung eintritt, auf die nach und nach vollständige Lähmung folgt.

Wird die alkoholische Lösung des Tolufurfuraldehydinmethyljodürs mit verhältnissmässig wenig einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so entsteht ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag, während die Mutterlauge bei Zusatz von überschüssiger Jodlösung einen braunschwarzen Niederschlag liefert. Beide wurden aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der erstere bildet dann hellbraune Nadeln vom Schmelzpunkt  $126-128^{\circ}$  und entspricht dem Trijodid, wie die folgende Analyse zeigt:

Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_2O_2J_3$
32.54	32.01
3.01	2.53.

Der dunkle Niederschlag liefert nach der Krystallisation dunkel stahlblaue, schiefe Säulen vom Schmelzpunkt  $109^{\circ}$ , die beim Trocknen auf dem Wasserbad in ein braunes Pulver zerfallen. Dies legte die Befürchtung nahe, es könne der Körper schon bei  $100^{\circ}$  Jod abgeben. Zur Analyse wurden die Krystalle daher über Schwefelsäure getrocknet.

Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{17}N_2O_2J_5$
23.59	23.34
2.22	1.84.

Die Verbindung ist daher Tolufurfuraldehydinmethylpentajodid.

### III. Phenylanisaldehydin.

Die Darstellung dieser Base geschah aus Anisaldehyd und einer verdünnten wässerigen Lösung von Orthophenylendiaminchlorhydrat, (1 Th. Salz in 12 Th. Wasser) doch ist hier der Zusatz von etwas Alkohol vortheilhaft. Dieser scheint das gleichzeitig entstehende Harz zu lösen, so dass das salzsaure Salz der neuen Base sich nach längerem Stehen und Schütteln krystallinisch abscheidet. Nach dem Filtriren wurde dasselbe abgepresst und aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Dann wurde aus der heissen, wässerigen Lösung desselben durch Ammoniak die Base als bald erstarrendes Oel gefällt und diese aus Alkohol umkrystallisirt. Da sie sich jetzt noch als nicht rein erwies, so wurde sie abermals in Chlorhydrat verwandelt, dieses von Neuem umkrystallisirt und dann wieder durch Ammoniak gefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol war dann die Base rein. Sie bildet sternförmig gruppirte Nadeln, die bei  $128.5 - 129^{\circ}$  schmelzen und in heissem Alkohol sehr leicht löslich sind. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_2$
76.70	76.74
6.10	5.81
7.82	8.14.

Das Chlorhydrat der Base bildet aus Nadeln bestehende Krystallwarzen und ist in Wasser sehr schwer löslich.

Die weitere Untersuchung behalten wir uns für später vor.

### IV. Toluanisaldehydin.

Von diesem Körper, den wir bisher nur in kleinen Mengen in Händen hatten, können wir nur einige vorläufige Angaben machen. Darstellung und Reinigung geschah etwa wie beim Phenylanisaldehydin. Die Base krystallisirt in Nadeln, ist in Alkohol und Chloroform leicht, in Ligroin schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen  $152^{\circ}$  und

156°. Aus der Analyse geht hervor, dass sie noch nicht ganz rein war:

	Gefunden	Berechnet
C	76.74	77.09
H	6.65	6.15
N	7.40	7.82.

Wir sind jetzt mit der Fortsetzung dieser Untersuchung beschäftigt und studiren besonders die Eigenschaften der aus Acetaldehyd und Acetophenon und Orthodiaminen entstehenden Basen.

Kiel, im August 1878.

#### 436. Th. Diehl u. V. Merz: Ueber die Naphtopikrinsäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 26. August.)

Wie in diesen Berichten XI, 1314 mitgetheilt wurde, lässt sich die Naphtalinsäure in ein Nitro-, dann Amidoderivat überführen und aus diesem das  $\alpha$ -Dioxynaphtochinon darstellen. Das bez. Verfahren ist indessen, wegen der manchen Durchgangsprodukte vom käuflichen Dinitronaphtol an, ziemlich schleppend, und wir haben nun, da Hr. Eckstrand bei anderweitiger Inanspruchnahme auf das nähere Studium der Naphtopikrinsäure Verzicht leistete, versucht, aus diesem Trinitrokörper ein Amidodiimidonaphtol und weiterhin das  $\alpha$ -Dioxychinon zu erlangen.

Ist auch wenigstens das letztere Ziel nicht erreicht worden, so dürfte doch die Mittheilung unserer Versuche nicht ohne Interesse sein.

Es handelte sich zunächst um eine wenn möglich ausgiebigere Darstellung der Naphtopikrinsäure, da die bisherige Methode bez. die Nitrirung des Martius'schen Gelbs durch concentrirte warme Salpetersäure bloss circa 20 pCt. der theoretischen Ausbeute an Trinitronaphtol ergibt und dessen Isolirung zudem mühsam ist.

Variirte Versuche liessen schliesslich denjenigen Weg wählen, welcher zur Gewinnung auch der Nitronaphtalinsäure geführt hatte. Es wird fein gepulvertes Dinitronaphtol in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure zerrührt, die Mischung gut gekühlt und nun rauchende Salpetersäure unverdünnt oder besser in Schwefelsäure gelöst zufließen gelassen. Die saure Flüssigkeit dunkelt allmählig, sie enthält theils gelöstes, theils suspendirtes Reactionsprodukt und wird nach längerem Stehen in viel kaltes Wasser (am besten Eiswasser) gegossen, wobei eine flockige, erst gelbe, nach dem Auswaschen, Abpressen und Trocknen aber orange Masse herausfällt. Diese Masse ist der Hauptsache nach Trinitronaphtol, welches durch Umkrystallisiren aus viel