

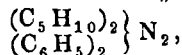
22. E. Lippmann und W. Strecker: Ueber das Amylidenanilin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Handelsakademie in Wien.]

(Eingegangen am 27. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dass Aldehyde mit Aminbasen unter Wasserbildung Condensationsprodukte bilden, hat wohl Schiff¹⁾ zuerst gezeigt. In einer ausführlichen Abhandlung, deren Fortsetzung erst jüngst²⁾ erschienen, beschreibt er eine grosse Anzahl solcher Aminbasen.

Aus Anilin und Acetaldehyd gelang es ihm, Aethylidendiphenamin, Diäthylidendiphenamin darzustellen, je nachdem er verschiedene Mengen von Anilin und Aldehyd anwendete. Valeraldehyd wirkte auf Anilin wasserentziehend ein; zur Vervollständigung der Reaction erwärmte Schiff auf 100° C. Er erhielt so das „Diamylidendiphenamin



ein bitter schmeckendes, gelbes Oel, welches sich weder mit Säuren, noch mit Platinchlorid verbindet⁴.

Als wir im Laufe dieses Winters 1 Molekül Anilin in die äquivalente Menge Valeraldehyd (Siedep. 93° C.) eintropfen liessen, bemerkten wir sofort Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Wasser. Nach 12 Stunden war die dickflüssige Masse zu einem festen, krystallinischen Magma erstarrt, welches von Wasser und einem braunen Oel durchtränkt war. Zum Behufe der Reinigung wurde dieses zerkleinert, ausgedrückt, mit Aether so lange gewaschen, bis der Aether farblos ablief, und die Krystalle Glasglanz zeigten. Dieselben wurden aus heissem Aether umkrystallisirt. Sie schmelzen bei 97° C, wobei sie sich unter Zersetzung gelb färben. Das letztere tritt auch ein, wenn dieselben sehr lange dem Zutritt feuchter Luft ausgesetzt sind. Die Krystalle sind gegen Chlorkalklösung indifferent, sowie sie mit Wasser erhitzt werden, tritt lebhaftere Anilinreaction ein.

Die Base krystallisirt schiefsprismatisch. Prof. Ditscheiner war so freundlich, Folgendes über die Messung der Krystalle mitzutheilen:

Krystallform: Schiefsprismatisch:

$$a : b : c = 0.5602 : 1 : 0.4972, \quad ac = 69^\circ 27'.$$

Beobachtungsflächen: 0 0 1, 0 1 0, 1 1 0, 1 1 1.

	Beobachtet	Berechnet
1 1 1 . 1 1 1	= 46° 31'	46° 40'
1 1 1 . 0 1 0	= 66 40	*
1 1 0 . 0 1 0	= 61 20	*
1 1 0 . 1 1 0	= 57 9	57 20
1 1 0 . 1 1 1	= 47 38	*
1 1 0 . 0 0 1	= 54 30	54 16
0 1 0 . 0 0 1	= 90 0	90 0.

¹⁾ Schiff, Ann. Ch. Pharm. Suppl. III.

²⁾ Diese Berichte XI, Heft 8.

Flächen gut spiegelnd mit alleiniger Ausnahme von 001, welche klein und gekrümmt erscheint.

Die Analysen ergaben Folgendes:

	Gefunden		Berechnet für: $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_5H_{10} \end{matrix} \right\} N$
C	81.85	81.35	81.98
H	9.31	9.23	9.32
N	9.02	8.93	8.69.

Demnach wäre die Substanz als eine tertiäre Base, als ein Anilin zu betrachten, in dem die beiden Wasserstoffe durch den Rest des Aldehyds C_5H_{10} ersetzt sind. Sie konnte aber auch ein Polymeres sein!

Um diese Frage zu entscheiden, wurde das salzsaure Salz dargestellt. Verdünnte Säure wirkt in der Kälte theilweise ein, will man

Fig. 1.

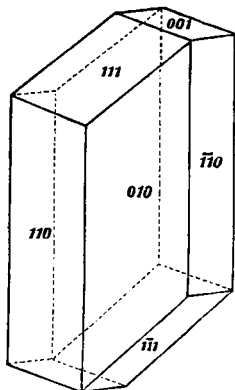
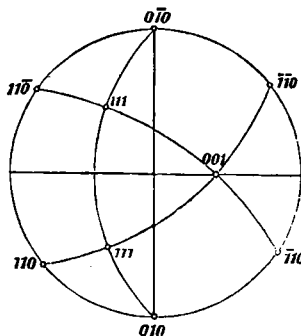


Fig. 2.



aber eindampfen, so wird, wie oben bereits mitgetheilt, durch Wärme schon die Base zersetzt.

Concentrirte Säure hingegen löst die Base, innerhalb kurzer Zeit fällt ein weisser, körnigkrystallinischer Niederschlag, der als das Chlorhydrat des Amylidenanilins zu betrachten ist. Besser verfährt man, wenn die Salzsäure auf $0^{\circ} C$. gekühlt wird. Man trägt dann die Base langsam ein, und nun trennt man die Lösung von etwaigen, in Salzsäure nicht löslichen Verunreinigungen durch Filtration über Glaswolle.

Das Filtrat krystallisirt bald. Die Krystallmasse wird auf ein Filter mit Glaswolle gebracht und mit Salzsäure so lange gewaschen, als das Filtrat gelblich abläuft, dann über Aetzkalk längere Zeit getrocknet. Trotzdem erhielt das Salz noch etwas freie Salzsäure:

	Gefunden		Theorie für $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_5H_{10} \end{matrix} \right\} NHCl$
C	66.32	—	66.83
H	8.50	—	8.10
Cl	18.18	18.24	17.97
N	7.44	—	7.09

Das Chlorhydrat in Alkohol gelöst, mit Platinchlorid versetzt, giebt ein Platindoppelsalz, welches in Wasser schwer löslich ist, die Fleischfarbe des Schwefelmangans zeigt und folgende Resultate lieferte:

Gefunden	Theorie für $(\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C}_3\text{H}_7 \text{---} \text{NHCl})_2 + \text{PtCl}_4$	
Pt	26.5	26.4
		26.8

Das Amylidenanilin ist das erste Beispiel einer neuen Reihe tertiärer Basen, wo in einem Molekül Amin beide H durch den Aldehydrest vertreten erscheinen. Das Studium der Zersetzungsprodukte dieses Körpers, sowie die Darstellung anderer Homologen soll einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

23. E. Lippmann u. W. Strecker: Ueber Nitrocuminol und seine Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Handelsakademie.]
(Eingegangen am 27. Decbr. 1878; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Nitrirung des Bittermandelöls entstehen zwei isomere Nitroverbindungen $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CHO}$ und ein Isomeres, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)\text{O}$, wie dies vor einiger Zeit von einem von uns¹⁾ gezeigt wurde. Die letztere Verbindung, das Nitrobenzoyl, gab bei der Oxydation Benzoësäure und Salpetersäure.

Bei Nitrirung des Cuminaldehyds konnte vielleicht eine analoge Nitroverbindung erhalten werden, in der die Nitrogruppe in eine Seitenkette eingetreten war.

Da die Nitroverbindung dieses Aldehyds nicht bekannt ist, so wurde zunächst dieser nitrirt.

Wir gingen zunächst an die Darstellung von reinem Cuminol. Käuflicher Aldehyd wurde mit primärem Natriumsulfit geschüttelt, der erhaltene Krystallbrei ausgepresst, mit Aether gewaschen und durch Soda zersetzt. Man extrahirt mit Aether; das reine Cuminol siedet bei 217°C . (cor. 222°C .); 0.2403 g Substanz gaben 0.712 g CO_2 und 0.175 g H_2O .

Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_3\text{H}_7 \text{---} \text{COH}$	
C	80.91	81.08
H	8.08	8.11.

Nitrocuminol.

Das so gereinigte Cuminol wurde unter Kühlung in die zwanzigfache Menge eines Gemisches von 2 Thl. Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäure eintropfen gelassen. Nach vollendeter Reaction wird der Kolbeninhalt mit viel Wasser, schliesslich mit Sodalösung ge-

¹⁾ Sitz.-Ber. d. Akad. in Wien, 74. Bd., II. Abth., Oct.-Heft.