

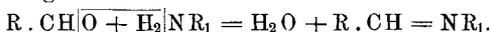
ist es vor der Hand möglich für die von uns beobachtete Synthese eine einzige Gleichung aufzustellen. Das Ganze bleibt daher weiter aufzuklären und sind wir mit den bezüglichen Versuchen beschäftigt.

### 632. Arthur Calm: Ueber eine Reaktion der Aldehyde.

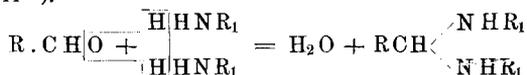
(Eingegangen am 22. December.)

Die Aldehyde reagiren bekanntlich in mannigfacher Art mit organischen Amidoverbindungen. Hierbei entstehen Verbindungen von relativ einfacher, aber auch öfters von complicirterer Zusammensetzung. Die Einwirkung verläuft manchmal schon bei gewöhnlicher Temperatur, muss aber öfter durch Erwärmen eingeleitet werden \*). In letzter Zeit ist nun das Verhalten zweier Substanzen, welche ebenfalls die Amidogruppe enthalten, gegenüber den Aldehyden studirt worden,

\*) Besonders glatt reagiren die aromatischen Aldehyde mit Basen. Anilin liefert mit den aromatischen Aldehyden sogenannte Anilide. Man kennt solche vom Benzaldehyd (Laurent, Gerhardt)<sup>1)</sup>, *p*-Nitrobenzaldehyd (Lazarenko)<sup>2)</sup>, Salicylaldehyd (Schischkoff<sup>3)</sup>; Schiff)<sup>4)</sup> *p*-Oxybenzaldehyd (Herzfeld)<sup>5)</sup>, Anisaldehyd (Schiff)<sup>6)</sup>, Piperonal (Lorenz)<sup>7)</sup>, Gentisinaldehyd (Tiemann, Müller)<sup>8)</sup>, vom Oreyl- und Orcen-Aldehyd (Tiemann, Helkenberg)<sup>9)</sup>, *m*-Tolyaldehyd (Bornemann)<sup>10)</sup> u. a. Die Reaktion verläuft im Sinne der allgemeinen Gleichung:



Die Aldehyde der Fettreihe reagiren öfters mit 2 und 3 Molekülen der Basen Schiff<sup>11)</sup>.



<sup>1)</sup> Jahresberichte 1850, 488.

<sup>2)</sup> Jahresberichte 1870, 760.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 104, 273.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 201, 250.

<sup>5)</sup> Diese Berichte X, 1221.

<sup>6)</sup> Ann. Chem. Pharm. 150, 196.

<sup>7)</sup> Diese Berichte XIV, 791.

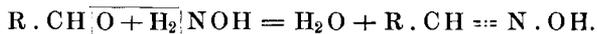
<sup>8)</sup> Diese Berichte XIV, 1987.

<sup>9)</sup> Diese Berichte XII, 999.

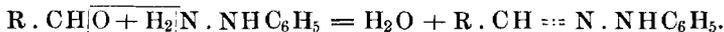
<sup>10)</sup> Diese Berichte XVII, 1468.

<sup>11)</sup> Annal. Spl. 3, 343 and 5, 129, ferner Ann. Chem. Pharm. 140, 96; 150, 194; 210, 120.

nämlich von Prof. V. Meyer<sup>1)</sup>, das Hydroxylamin und das Phenylhydrazin von E. Fischer<sup>2)</sup>. Beide genannte Substanzen reagieren schon in der Kälte in glatter Weise mit den Aldehyden. Hydroxylamin liefert mit den Aldehyden die Aldoxime (Petraczek; Westenberger<sup>3)</sup>) und zwar nach folgender Gleichung:



Phenylhydrazin reagirt nach folgender analoger Gleichung:



Es schien mir von Interesse zu untersuchen, ob nicht auch anders zusammengesetzte Amide in glatter Weise mit den Aldehyden reagieren. Dies ist in der That der Fall. Ich habe zunächst das durch seine Reaktionsfähigkeit ausgezeichnete Amidodimethylanilin untersucht; indem ich mich hierbei von verschiedenen Gesichtspunkten — der Beziehung des Körpers zu den Diaminen<sup>4)</sup> einerseits, seinen Eigenschaften die zum Theil denen der Amidophenole<sup>5)</sup> parallel laufen — andererseits, leiten liess. Dieser Körper reagirt sowohl mit fetten, wie mit aromatischen Aldehyden äusserst lebhaft.

Die Untersuchung wurde dadurch besonders einladend, dass sich die meisten der erhaltenen Produkte durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichneten.

Um die Reaktion auszuführen, hat man nur nöthig den Aldehyd und die Paramidobase für sich oder in alkoholischer Lösung mit einander zu vermischen. Das Gemenge erwärmt sich alsbald ziemlich beträchtlich von selbst, und das gebildete Condensationsprodukt scheidet sich meist deutlich krystallinisch aus.

Ich erlaube mir heute der Gesellschaft den aus Benzaldehyd und Paramidodimethylanilin entstehenden Körper zu beschreiben, obgleich auch schon analysirte Verbindungen mit andern Aldehyden (Salicylaldehyd, Cuminol, Anisaldehyd u. a.) vorliegen. Ueber diese Körper, über welche ich gemeinschaftlich mit Herrn G. Nuth weiter arbeite, werde ich später berichten, und lasse vorläufig nur die Beschreibung des *p*-Benzylidenamidodimethylanilins folgen.

1) Diese Berichte XV, 1164, 1324, 1525 und XVI, 822.

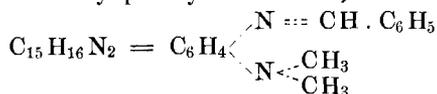
2) Ann. Chem. Pharm. 190, 131 und diese Berichte XV, 2252.

3) Diese Berichte XV, 2784 und XVI, 823 u. 2992.

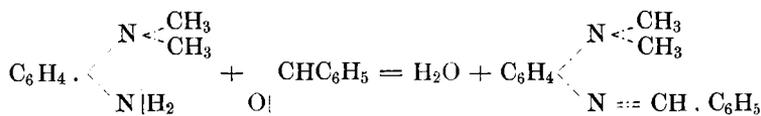
4) Aldehydine (in der Orthoreihe).

5) Vergl. Ann. Chem. Pharm. 226, 240 u. a. a. O.

*p*-Benzylidenamidodimethylamin (Benzyliden-*p*-Dimethylphenylendiamin).



Zur Darstellung des Körpers vermischt man gleiche Moleküle Benzaldehyd und Dimethylparaphenylendiamin; entweder direkt oder nachdem man die Base mit Alkohol verdünnt hat. Die Masse erwärmt sich und scheidet das nach der Gleichung:



gebildete Benzylidenparadimethylphenylendiamin rasch krystallinisch blättrig aus. Die ganze Masse gesteht zu einem dicken Krystallbrei, welcher abgesaugt wird. Nach zweimaliger Krystallisation aus heissem Alkohol ist die Substanz rein.

Ihre Analyse bestätigte die obige Formel.

0.1393 g Substanz lieferten 0.0917 g Wasser entsprechend 0.010188 g Wasserstoff und 0.4112 g Kohlensäure entsprechend 0.11214 g Kohlenstoff.

0.0990 g Substanz lieferte 11.7 cbm Stickstoff bei 18° und 724 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>15</sub>	80.35	80.51 pCt.
H <sub>16</sub>	7.15	7.31 »
N <sub>2</sub>	12.50	12.85 »
	100.00	100.67 pCt.

Benzylidenamidodimethylanilin bildet schwach gelblich gefärbte glänzende Krystallblätter oder Nadeln vom Schmelzpunkte 93°. Die Substanz löst sich wenig in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol, ziemlich reichlich in warmem Alkohol oder Benzol. Durch starke wässrige Säuren wird sie unter Abscheidung von Benzaldehyd zersetzt.

Benzylidenamidodimethylanilin ist ebenso wie das Amidodimethylanilin eine zweisäurige schwache Base, welche sich mit 2 Molekülen Salzsäure etc. verbindet. Da die Base durch wässrige Salzsäure partiell zersetzt wird (Entwicklung von Bittermandelölgeruch) und das durch direktes Vermischen der Benzylidenverbindung mit Salzsäure erhaltene Salz im Exsiccator nur langsam fest wird, stellte ich das Chlorhydrat der Base durch Einleiten trockenen Chlorwasserstoffgases in die Aetherlösung der Base dar. Es schied sich sehr rasch ein

weisses flockiges Salz ab, dasselbe wurde nach dem Filtriren und Trocknen analysirt. Der Chlorgehalt entsprach der Formel:



0.2484 g Substanz lieferten 0.2060 g Chlorsilber entsprechend 0.05096 g Chlor. Ber. 23.91 Cl. Gef. 24.45.

Die Untersuchung wird, wie schon erwähnt, auf andere Aldehyde, aber auch auf Ketone und Chinone ausgedehnt; unnöthig ist wohl zu erwähnen, dass auch andere unsymmetrisch dialkylierte Diamine auf ihr Verhalten gegen diese Körper geprüft werden.

Zürich, im December 1884.

Laboratorium des Herrn Prof. V. Meyer.

### 633. E. Jahns: Ueber Eucalyptol.

(Eingegangen am 22. December.)

Nach der Untersuchung von Cloëz<sup>1)</sup> enthält das ätherische Oel der Blätter von *Eucalyptus Globulus* neben anderen, nicht näher charakterisirten Bestandtheilen hauptsächlich einen bei 170—178°, in reinem Zustande bei 175° siedenden Antheil, der von ihm als Eucalyptol bezeichnet wurde und dem er die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$  ertheilt. Zu wesentlich abweichenden Resultaten gelangten Faust und Homeyer.<sup>2)</sup> Sie fanden den bei 171—174° siedenden Theil ihres Oeles (nach ihrer Angabe von *Eucalyptus Globulus*) sauerstofffrei und wiesen nach, dass er aus einem Gemenge von Cymol mit einem Terpen bestand. Obwohl sie demnach offenbar ein von dem Cloëz'schen Eucalyptol völlig verschiedenes Produkt unter Händen hatten, das allein in Bezug auf den Siedepunkt mit jenem einige Aehnlichkeit besass, trugen sie doch kein Bedenken, dieses Kohlenwasserstoffgemenge mit dem über 8proc. Sauerstoff enthaltenden Cloëz'schen Körper für identisch zu halten. Weit näher, als eine solch' gezwungene Annahme, die ohne genügenden Grund erhebliche Fehler bei der Untersuchung von Cloëz voraussetzt, liegt die Vermuthung, dass die Differenz in der Zusammensetzung der Oele auf die ungleiche Abstammung derselben zurückzuführen ist. Gegen die Provenienz des

<sup>1)</sup> Compt. rend. (1870), 70, 687.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 63.