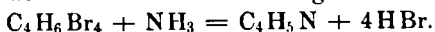


Die oben angegebenen Analysen führen für beide Verbindungen zu der Formel $C_4H_6Br_4$. Ob hier ein Isomeriefall vorliegt oder ob vielleicht der einen oder der anderen Verbindung die Formel $C_4H_4Br_4$ zukommen könnte, lässt sich vor der Hand nicht mit Sicherheit entscheiden, da die von den zwei Formeln geforderten Wasserstoffmengen sich nur um 0.53 pCt. von einander unterscheiden.

Wir müssen noch anführen, dass wir uns vergeblich bemüht haben, die Dampfdichte der beiden Substanzen zu bestimmen, da sie sich dabei beide theilweise zersetzen.

Schliesslich wollen wir noch eines Versuches gedenken, den wir angestellt haben in der Absicht, von den genannten Tetrabromiden durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak zum Pyrrol zu gelangen. Die Reaction könnte dabei die folgende sein:



Beim Erhitzen der zwei Verbindungen mit gesättigtem, alkoholischem Ammoniak auf 120° in zugeschmolzenen Röhren erfolgt die Reaction bei beiden Körpern in nahezu gleicher Weise. Es entsteht eine weissliche, schwerlösliche Masse, und die alkoholischen, davon abfiltrirten Lösungen, durch vorsichtige Destillation vom überschüssigen Ammoniak befreit, färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan sehr intensiv roth. Mit Isatin in eisessigsauerer Lösung geben sie jedoch nur eine grüne Färbung. Es lässt sich daher nicht sicher behaupten, dass sich Pyrrol, wenn auch in geringer Menge, gebildet habe.

Roma, Istituto chimico, 21. Februar 1886.

125. Hugo Oppenheimer: Ueber Einwirkung von Ammoniak auf Terephtalaldehyd.

[Erste Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 12. März.)

Bekanntlich unterscheiden sich die Aldehyde der aromatischen und Fettreihe wesentlich in ihrem Verhalten gegen Ammoniak. Während diese nämlich direct Ammoniak addiren, bilden jene unter Zusammen-treten von drei Molekülen und Wasserabspaltung die Hydrobenzamide. Diese Reaction wurde erprobt bei fast allen einfachen aromatischen Aldehyden, dagegen nie in Anwendung gebracht auf einen Doppelaldehyd.

Der von Grimaux ¹⁾ entdeckte Terephtalaldehyd bot für die diesbezüglichen Versuche ein geeignetes Ausgangsmaterial.

Die Einwirkung von Ammoniak auf diesen Doppelaldehyd verläuft verschieden je nach der Anwendung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak.

Letzteres bildet nämlich Xylylidendiamin $C_6H_4(CH_2=NH)_2$ (1 . 4), während bei Einwirkung des wässrigen Ammoniaks die eine der beiden Aldehydgruppen nicht in Reaction tritt und ein Trialdehyd des Hydrobenzamid entsteht.

Es zeigt sich hier wieder die bereits von Löw ²⁾ beobachtete merkwürdige Erscheinung, dass die zweite Aldehydgruppe bisweilen ihren Charakter als solche vollständig verleugnet und eine ungewöhnliche Festigkeit besitzt. Dieser hohe Grad von Beständigkeit der in Parastellung befindlichen Aldehydgruppe tritt am auffallendsten hervor bei dem Verhalten der Terephtalaldehydsäure gegenüber Ammoniak. Während nämlich die Opiansäure, ebenfalls eine Aldehydsäure, bei der sich jedoch die Carboxyl- und Aldehydgruppe nicht in Parastellung befinden, mit Ammoniak reagirt und Opiumammon liefert, bleibt die Terephtalaldehydsäure vollständig unverändert, wie die Analyse des Silbersalzes ergab.

I. Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Terephtalaldehyd.

Versetzt man Terephtalaldehyd in fein gepulvertem Zustande mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Ammoniak, so macht sich schon nach wenig Augenblicken eine starke Reaction bemerkbar. Die Masse wird, wenn kein allzugrosser Ueberschuss von Ammoniak vorhanden ist, gelatinös fest, während sich gleichzeitig eine Erhöhung der Temperatur geltend macht, die zweckmässig durch Abkühlung gemildert wird. Unter häufigem Umschütteln wird das Gemisch 6—8 Tage stehen gelassen, bis sich der am Boden des Gefässes abgesetzte Niederschlag nicht weiter vermehrt. Dieser Niederschlag stellt sich als ein weiches, weisses Pulver dar, das sich unter dem Mikroskope als aus kleinen, verfilzten Nadelchen bestehend erweist. Das Product ist fast vollständig unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren lösen es unter Zersetzung, wobei sich der durch seine Eigenschaften wohlcharakterisirte Terephtalaldehyd abscheidet und das entsprechende Ammoniumsalz gebildet wird.

Es war von vornherein nach Analogie der Bildung von Hydrobenzamid aus Benzaldehyd zu erwarten, dass hier ein Körper entstand,

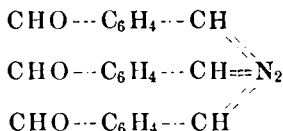
¹⁾ Grimaux, Compt. rend. 83, 825.

²⁾ Löw, Ann. Chem. Pharm. 231, 382.

bei dem mehrere Moleküle unter Wasserabspaltung sich vereinigten, doch erschien es wahrscheinlich, dass beide Aldehydgruppen mit Ammoniak reagieren würden. Als jedoch der durch öfteres Behandeln mit Alkohol von etwa unverarbeitetem Terephtalaldehyd befreite Körper der Analyse unterworfen wurde, zeigte es sich, dass derselbe noch sauerstoffhaltig war, und stimmten die Resultate sehr gut auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}O_3N_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	75.39	75.25 pCt.
H	4.71	4.92 »
N	7.33	7.39 »
O	12.57	— »
	100.00	

Diese empirische Formel stimmt aber überein mit einer dem Hydrobenzamid analogen Verbindung, wobei eine der beiden Aldehydgruppen intact geblieben, also einem Hydrobenzamidtrialdehyd von der Constitution



Ebenso wie das Hydrobenzamid ist dieser Körper völlig neutral, ohne jede basische Eigenschaften verbindet er sich nicht mit Säuren; wie bereits erwähnt, zerlegt er sich selbst durch verdünnte Säuren in seine Componenten. Dagegen verhält er sich vollkommen wie ein aromatischer Aldehyd; er liefert eine schön schwefelgelbe Phenylhydrazinverbindung und lässt sich leicht zur entsprechenden Säure oxydiren.

Wird diese Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat ausgeführt, so erhält man quantitativ eine in perlmutterglänzenden, rhomboëdrischen Täfelchen krystallisierende Säure, die Hydrobenzamidtricarbonsäure. Die Analyse des Silbersalzes ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ag	42.66	42.70 pCt.

Dieselbe Säure musste voraussichtlich entstehen; wenn die Terephtalaldehydsäure mit Ammoniak behandelt wurde. Es zeigte sich jedoch die eingangs erwähnte, unerwartete Erscheinung, dass diese Säure mit Ammoniak nicht reagirte.

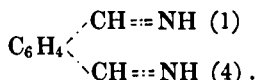
II. Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Terephtalaldehyd.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Terephtalaldehyd trocknes Ammoniakgas, so scheidet sich nach längerem Stehen ein aus äusserst spröden, glasartigen Krystallen bestehender Niederschlag

ab, während sich aus der filtrirten Lösung noch wenig von derselben Substanz durch Wasserzusatz erhalten lässt. Der Körper reagirt in alkoholischer Lösung neutral, ist unschmelzbar und färbt sich beim Erhitzen gelb bis braun. Alkohol und Aether vermögen ihn nur sehr wenig zu lösen. Beim Auflösen in Säuren wird er in Terephtaldehyd und Ammoniak zerlegt, was auch beim Kochen mit Wasser oder Alkalien geschieht. Die Verbindung enthält keinen Sauerstoff mehr und giebt mit Phenylhydrazin keine Verbindung. Die Analyse des Körpers ergab Zahlen, die auf die Formel $C_8H_8N_2$ stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	72.72	72.63 pCt.
H	6.07	6.27 »
N	21.21	21.30 »

Diese Formel entspricht aber einer Verbindung von einem Molekül Terephtaldehyd mit zwei Molekülen Ammoniak unter Austritt von zwei Molekülen Wasser, einem Xylylidendiamin von der Constitution:



Genau derselbe Körper entsteht durch Ueberleiten von trockenem Ammoniakgas über fein gepulverten Terephtaldehyd, wobei sich reichliche Mengen Wassers absetzen. Die Analyse ergab genau dieselben Zahlen, wie diejenige des Productes mit alkoholischem Ammoniak. Der Versuch wurde auch in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge Terephtaldehyd mit Ammoniakgas behandelt wurde, wobei zugleich dafür Sorge getragen war, dass das freiwerdende Wasser nicht entweichen konnte. Es ergab sich dabei eine Gewichtszunahme, die auf eine Aufnahme von zwei Molekülen Ammoniak schliessen lässt. Sie betrug 24.89 pCt., während die Theorie 25.37 pCt. verlangt. Es wäre somit ein weiterer Beweis für die Richtigkeit obiger Formel gegeben.

Weitere Untersuchungen über das Verhalten dieses interessanten Doppelaldehyds sind im Gange, und werden deren Resultate später mitgetheilt werden.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. von Baeyer sowie Hrn. Dr. Homolka für die freundliche Unterstützung, die sie mir bei Ausführung der Arbeit zu Theil werden liessen, meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

München, den 9. März 1886.