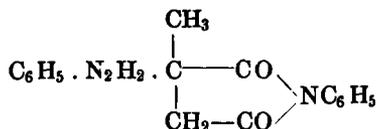


Mehr Wahrscheinlichkeit hat die Formel eines Phenylhydrazido-brenzweinanils etwa von der Constitution



für sich, da in einer solchen Verbindung der Anilinrest sehr fest gebunden sein könnte, wie im Succinanil und im Brenzweinanil. Doch müsste auch hieraus bei energischer Einwirkung von Alkalien unter Aufnahme der Elemente des Wassers eine Anilsäure entstehen.

Da die Reaction zwischen Phenylhydrazin und Lactonen resp. Oxysäuren, wie Versuche, die ich gemeinsam mit Hrn. Kayser in Angriff genommen habe, zeigen, nicht zu den Phenylhydraziden der betreffenden Säuren, sondern zu sehr beständigen wahrscheinlich ringförmige Atomcomplexe enthaltenden Verbindungen führt, so will ich die Erörterung der Frage nach der Constitution der hier beschriebenen Substanz vom Schmelzpunkt 158—159° für eine spätere Zeit aufschieben.

426. Gustav Grossmann: Reduction von Amarin.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit (Liebig's Annalen 245, 285) hat Hr. H. Zaun-schirm im hiesigen Laboratorium bei der Reduction des Amarins mit Natrium eine eigenthümliche Verbindung $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$ erhalten, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren sich in Benzaldehyd und eine neue Base $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2$ verwandelt.

Hr. Prof. Otto Fischer beauftragte mich, diese merkwürdigen Verhältnisse etwas genauer zu studiren.

Die beste Ausbeute fand ich bei folgendem Verfahren:

10 g Amarin werden mit 75 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man trägt nun während des Siedens nach und nach etwa $3\frac{1}{2}$ g Natrium in Scheiben ein. Die dickgewordene Lösung wird nun nochmals mit 50 g Alkohol versetzt und nun noch $1\frac{1}{2}$ g Natrium eingetragen. Ist letzteres gelöst, so gießt man in 400 g Wasser. Es scheidet sich hierbei eine gelbe

mehr oder minder zähe Masse ab, die man abfiltrirt, mit Wasser etwas wäscht und in Alkohol löst. Aus dieser Lösung krystallisirt nach einigen Stunden der Körper $C_{28}H_{24}N_2$ in weissen Prismen aus. Die Ausbeute beträgt nicht mehr als 18—20 pCt. des angewandten Amarins. Diese schlechte Ausbeute erklärt sich daraus, dass ein grosser Theil des Amarins unverändert bleibt und mit ziemlich viel Harz in der Mutterlauge vorhanden ist. Hierauf ist wohl auch der Umstand zurückzuführen, dass Zaunschirm glaubt, ausser jenem Körper noch eine Base erhalten zu haben, deren Platinsalz 18.3 Platin enthielt. Es dürfte dies wohl Amarin gewesen sein.

Besonders ist darauf zu achten, dass die Amarinlösung während des Eintragens des Natriums stets siedet. Die Ausbeute wird auch nicht besser, wenn man mehr Natrium verwendet oder den Alkohol durch Amylalkohol versetzt.

Bemerkt sei noch, dass ich den Schmp. 164° und die von Zaunschirm angegebenen Eigenschaften bestätigt fand, ebenso die Zusammensetzung. Das Rohproduct enthält jedoch noch eine Beimengung eines andern Körpers, da es sich mit concentrirter Schwefelsäure roth färbt — eine Eigenschaft, welche der einen Substanz nicht zukommt.

Stilbendiamin (Diphenyläthylendiamin). Wie bereits bemerkt, spaltet sich der Körper $C_{28}H_{24}N_2$ beim Kochen mit verdünnten Säuren, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure in Benzaldehyd und eine Base. Eine quantitative Bestimmung ergab, dass 10 g des Ausgangskörpers 4 g Benzaldehyd und ca. 5 g der Base ergeben. Nachdem das Bittermandelöl mit Wasserdampf abgetrieben war, wurde die klare, saure Lösung mit Natronlauge versetzt und die abgeschiedene Base mit Aether extrahirt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder aus Aether in weissen Blättchen vom Schmp. $120-121^{\circ}$. Aus heissem Benzol scheidet sie sich beim Erkalten gelatinartig ab.

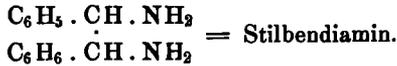
Die Zusammensetzung ist schon von Zaunschirm festgestellt worden. Ich fand folgende übereinstimmende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$
C	79.4	79.24 pCt.
H	7.8	7.55 >
N	13.3	13.2 >

Diese Base destillirt nicht ganz unzersetzt, daher gab auch eine Dampfdichtebestimmung zu kleines Molekulargewicht. Dagegen gab die Raoult'sche Methode genügende Werthe für das Moleculargewicht 212.

	Gefunden in Eisessiglösung	Berechnet
Moleculargewicht	204 208.9	212

Die Base hat demnach die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2$ und ist ein Diamin. Ihre Constitutionsformel ist



Als primäre Base entwickelt dieser Körper in saurer Lösung mit salpetriger Säure Stickstoff.

Das salzsaure Salz krystallisirt in weissen Nadeln aus heissem Wasser und ist in Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$
HCl	25.5	25.6 pCt.

Das Platinsalz scheidet sich aus concentrirter wässriger Lösung in dunkelgelben Krystallen ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2Cl_2 + PtCl_4$
Pt	31.57	31.3 pCt.

Diacetylstilbendiamin. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Fällen mit Wasser erhält man diese Verbindung als graugelbe Masse, welche aus Eisessig in kleinen weissen Krystallen erhalten wird. Sie ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, wenig löslich in Alkohol, schmilzt über 350° und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$
C	72.45	72.9 pCt.
H	7.1	6.7 >
N	9.2	9.4 >

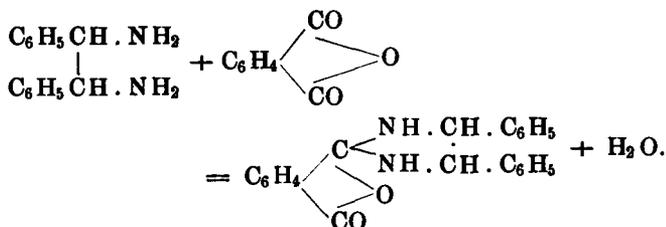
Dibenzoylstilbendiamin. Dieses ausserordentlich schwer lösliche Product wird durch kurzes Erwärmen der Base mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade gewonnen. Man kocht die feste Masse mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge, zuletzt mit heissem Alkohol aus. Da es in allen bekannten Lösungsmitteln nicht auflösbar ist, wurde es durch Sublimation rein dargestellt, wobei allerdings ein Theil der Substanz verkohlt. Sehr hoher Schmelzpunkt.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{24}N_2O_2$
C	80.2	80.0 pCt.
H	6.0	5.7 >

Stilbendiamin und Phtalsäureanhydrid vereinigen sich nach kurzem Kochen der alkoholischen Lösung zu einer aus mikroskopischen Krystallen bestehenden farblosen Substanz, welche bei 213° unter Zersetzung schmilzt. Der Körper ist selbst in siedendem Alkohol schwer löslich.

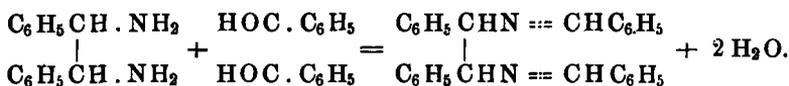
	Gefunden	Berechnet
(über H_2SO_4 getrocknet)		für $C_{22}H_{18}N_2O_2 + \frac{1}{2} aq$
C	74.8	75.2 pCt.
H	5.8	5.4 >
N	8.1	8.0 >

Es wirkt also 1 Molekül des Diamins mit 1 Molekül Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt ein:



Dibenzylidenstilbendiamin. Gleiche Theile Benzaldehyd und Stilbendiamin erwärmen sich schon beim Vermischen lebhaft unter Wasserabspaltung, nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem Brei gelber Krystalle. Wäscht man dieselben mit wenig Alkohol, so hinterbleiben rein weisse Nadeln vom Schmp. 163—164°. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schmolz die Substanz bei 164°. Sie ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroin, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

	Gefunden	Ber. für C ₂₈ H ₂₄ N ₄
C	86.5	86.6 pCt.
H	6.2	6.18 >
N	7.2	7.2 >



Das Dibenzylidenstilbendiamin ist identisch mit dem Reductionsproduct des Amarins. Es ist im höchsten Grade interessant, dass aus dem Amarin, C₂₁H₁₈N₂, eine Substanz mit C₂₈ entsteht und ferner, dass durch Reduction des Amarins unter den angegebenen Verhältnissen eine Benzylidenverbindung sich bildet. Während die Bildung des Stilbendiamins durchaus nichts Auffallendes bietet bei der neuerdings angenommenen Structur des Amarins, bleibt jedoch die Bildung der Dibenzylidenverbindung zur Zeit räthselhaft, um so mehr, als das Amarin nicht etwa ein grösseres Molekül besitzt, da ich nach der Raoult'schen Methode in Eisessig das Molekül C₂₁H₁₈N₂ bestätigt fand.

Dibenzylstilbendiamin. Unter den früher angegebenen Verhältnissen der Reduction des Amarins bleibt die Benzylidenverbindung intact, sie wird dagegen bei energischer Behandlung mit Natrium und absolutem Alkohol nach der Methode von Otto Fischer weiter reducirt zur beständigen Benzylverbindung. Ich löste die Benzylidenverbindung in siedendem Alkohol auf und trug so lange Natrium ein,

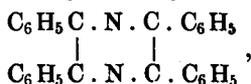
bis eine dicke Masse entstanden war, aus der Wasser einen schwach gelblichen voluminösen Niederschlag abschied. Aus siedendem Benzol umkrystallisirt wurden schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 153° erhalten. Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Aether, Ligroin und zersetzt sich beim Kochen mit Säuren nicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{28}N_2$
C	85.8	85.7 pCt.
H	7.5	7.1 »

Ditolanazotid (Tetraphenylpiperazin). Erhitzt man Benzaldehyd und Stilbendiamin höher als 100° mit einander, so wird neben der oben beschriebenen Benzylidenverbindung noch ein anderer Körper gebildet, welcher durch eine rothe Reaction mit concentrirter Schwefelsäure ausgezeichnet ist. Zur Darstellung dieser Substanz wurde Stilbendiamin mit überschüssigem Benzaldehyd und etwas Alkohol unter Druck auf 180—200° während etwa 10 Stunden erhitzt. Das Rohr öffnet sich ohne Druck und enthält eine gelbrothe Flüssigkeit, zuweilen auch eine krystallinische Masse. Die rothe Flüssigkeit scheidet nach dem Herausnehmen aus dem Rohr bald Krystalle ab, welche schön ausgebildete, von einem Punkte strahlenförmig ausgehende Prismen bilden. Aus Alkoholbenzol umkrystallisirt wurden kleine weisse Nadeln erhalten, welche bei 246—247° schmolzen. Die Substanz ist in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht in Benzol und Chloroform. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blutrother Farbe. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dieser Lösung die Substanz wieder ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{20}N_4$
C	87.3	87.5 pCt.
H	5.4	5.2 »
N	6.95	7.2 »

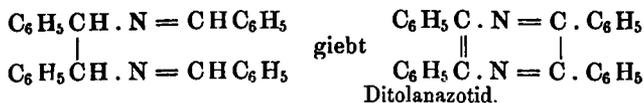
Die Zusammensetzung und die Eigenschaften weisen darauf hin, dass dieser Körper identisch ist mit einer seit 1865 von Erdmann aus Benzoïn und Ammoniak dargestellten Verbindung, für welche Erdmann die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N$ und den Namen Benzoïnimid annahm. Japp und Wilson¹⁾ zeigten später, dass der Körper $C_{28}H_{20}N_4$ zusammengesetzt ist. Sie nennen denselben Ditolanazotid. Wegen der grossen Beständigkeit der Verbindung nehmen sie für dieselbe einen geschlossenen Ring an, ausgedrückt durch die Formel:



in der sie jedoch die Vertheilung der letzten Affinitäten unentschieden

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 79, 825.

lassen. Nach obiger Darstellung aus Dibenzylidenstilbendiamin ist die Constitution dieser Substanz völlig klar:



Nach dieser Bildungsweise ist also die Substanz als Tetraphenylpiperazin zu bezeichnen.

Bei der Darstellung des Dibenzylidenstilbendiamins aus Amarin entsteht, wie es scheint, immer etwas von dieser Verbindung, da sich, wie früher bemerkt, das Rohproduct mit concentrirter Schwefelsäure roth färbt.

m-Nitrobenzaldehyd und Stilbendiamin. Kocht man 1 Theil des Diamins mit 1½ Theilen Metanitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung einige Zeit, so scheiden sich beim Abkühlen gelbe Nadeln oder Prismen ab, welche schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether sind. Aus Benzol-Alkohol wurden bei 159—161° schmelzende, gut ausgebildete, schwach gelbliche Prismen erhalten.

	Gefunden	Ber. für C ₂₃ H ₂₂ N ₄ O ₄
C	70.2	70.3 pCt.
H	5.17	4.6 >
N	11.6	11.7 >

Salicylaldehyd und Stilbendiamin. Das Diamin vereinigt sich sehr leicht mit Salicylaldehyd unter Wasserabspaltung. Nach kurzem Erwärmen erstarrt die Masse zu einem harten, gelben Krystallbrei, welcher schwer löslich in Alkohol ist. Man kocht am Rückflusskühler mit Alkohol aus und erhält beim Erkalten schöne gelbe, vier- oder sechseckige Blättchen oder Tafeln, welche bei 205° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O ₂
C	80.3	80.0 pCt.
H	6.2	5.7 >
N	6.6	6.66 >

Wegen seiner leichten Darstellung, seiner Schwerlöslichkeit und seiner charakteristischen Form und Farbe bietet diese Substanz ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für selbst kleine Mengen Stilbendiamin.

Cuminol und Stilbendiamin. 1 Mol. Base und 2 Mol. Cuminol werden gemischt und mit wenig Alkohol kurze Zeit erwärmt. Die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei, den man mit Alkohol auskocht. Beim Erkalten krystallisiren dünne, glänzende, weisse, viereckige Blättchen, die in kaltem Alkohol schwer, in Aether und Benzol leicht löslich sind und bei 168° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	5.95	5.9 pCt.

Stilbendiaminhydrochlorat bei trockener Destillation. Wie schon früher erwähnt, destillirt Stilbendiamin nicht unzersetzt. In der Hoffnung, durch Ammoniakabspaltung daraus ein Imin zu erhalten, erhitzte ich kleine Mengen des salzsauren Salzes für sich über freiem Feuer. Es bilden sich gelbe, undurchsichtige Dämpfe und es setzt sich eine gelbe, Anfangs zähe, später festwerdende Masse an den kalten Wänden ab, dabei bildet sich viel Kohle und die Masse riecht stark nach Benzotrinitril. Man kocht mehrere Male mit salzsäurehaltigem Wasser aus, filtrirt von Harz ab und lässt die salzsaure Lösung stehen. Man gewinnt daraus eine weisse krystallinische Masse als das Salz einer Base. Letztere wird aus der alkalischen Lösung mit Aether ausgezogen und bildet kleine weisse Nadeln, welche nicht scharf zwischen 230—240° schmelzen.

Sie hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}N_2$ oder $C_{21}H_{17}N_2$.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{21}H_{17}N_2$	für $C_{21}H_{16}N_2$
C	84.5	84.84	85.1 pCt.
H	6.0	5.7	5.4 >
N	9.89	9.4	9.46 >

Das Sulfat ist in kaltem Wasser unlöslich, das Platinsalz ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farrenkrautartigen Krystallen. Das Platinsalz enthält Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet	
		für $(C_{21}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}aq$	
H ₂ O	2.56	2.9 pCt.	
Pt	18.64	18.9 >	

Die Base hat grosse Aehnlichkeit mit Lophin und ist vielleicht identisch damit. Wahrscheinlich wird durch eine schwer zu beseitigende Verunreinigung der Schmelzpunkt nicht scharf gefunden.

Nach den Versuchen, die bisher über das Stilbendiamin mitgetheilt sind, musste man zu der Ueberzeugung gelangen, dass diese Substanz identisch ist mit einer von Limpricht und Müller¹⁾ im Jahre 1859 aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und Ammoniak erhaltenen Substanz vom Schmp. 121°.

Ich habe durch genauen Vergleich mit meiner Substanz insbesondere durch die charakteristischen Condensationsproducte mit Salicylaldehyd und Bittermandelöl die Identität sicher nachgewiesen. Die Base von Limpricht und Müller ist demgemäss ebenfalls Stilbendiamin.

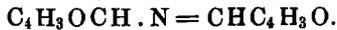
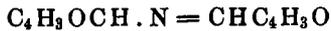
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 111, 142.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass ich durch Reduktion des Furfurins in alkoholischer Lösung bei 60—65° mit Natrium eine Substanz erhielt, welche aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirt, bei 174° schmilzt und dem Reductionsproduct des Amarins vollkommen analog ist. Die Ausbeute ist jedoch gering.

Die Substanz hat nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_2O_4$.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_4$
C	69.17	68.96 pCt.
H	5.0	4.6 »

Da sie sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Furfurol und eine Base spaltet, so hat sie wahrscheinlich die Formel:



Erwähnt sei ferner noch, dass durch Reduktion des α -Benzildioxims von V. Meyer und Auwers nach der Methode von Goldschmidt Stilbendiamin erhalten wurde, allerdings bisher nur in geringer Ausbeute.

427. Julius Ephraim: Zur Kenntniss des Rubeanwasserstoffs.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wöhler erhielt durch Einwirkung von Cyan auf überschüssigen Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung CN, H_2S , die er als »Rubeanwasserstoff« bezeichnete. Liebig fasste diesen Körper als Sulfoxamid $\begin{matrix} CSNH_2 \\ CSNH_2 \end{matrix}$ auf. Näher untersucht wurde dann Rubeanwasserstoff von Völckel, Wallach und Wollner. Letzterer hielt die Constitution $(SH.C.NH)_2$ für wahrscheinlicher, während nach Laar Tautomerie vorliegt. Ich versuchte die Einwirkung von Hydroxylamin auf Rubeanwasserstoff, in der Erwartung, nach Tiemann's bekannter Reaction das Amidoxim der Oxalsäure, das eigentliche Diamidoxim zu erhalten. Zur Darstellung des Rubeanwasserstoffs empfiehlt sich das von Wollner angewandte Verfahren, welches darin besteht, dass man Cyan in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat leitet und durch nachherigen Zusatz von Salzsäure Rubeanwasserstoff fällt. Die Verbindung wurde als ziegel- bis braunrothes