

**490. Lassar-Cohn: Zur Condensation
zwischen den Phenylendiaminen und Butylaldehyden.**

(Eingeg. am 24. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ladenburg hat zuerst durch Einwirkung von Aldehyden auf salzsaure Diamine Condensationsproducte erhalten, die er als Aldehydine bezeichnete. Bei der Condensation waren 2 Mol. Wasser ausgetreten, welche 2 Mol. Aldehyd entstammten¹⁾. Spätere Versuche anderer²⁾ ergaben, dass der Process auch so verlaufen kann, dass nur je 1 Mol. Diamin mit einem Molekül Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Umsetzung tritt, und zwar scheint diess dann der Fall zu sein, wenn man statt vom salzsauren Diamin von der freien Base ausgeht. Die folgenden Versuche bestätigen diese Annahme.

Als Diamine wurden die 3 Modificationen des Phenylendiamins benutzt, während als Aldehyde Isobutylaldehyd und normaler Butylaldehyd dienten. Condensirten sich diese Componenten unter Austritt von nur 1 Mol. Wasser, so mussten in diesem Specialfall Körper von der empirischen Formel des Nicotins, $C_{10}H_{14}N_2$, entstehen, welche denn auch erhalten wurden.

Orthophenylendiamin und Isobutylaldehyd.

10.8 g Orthophenylendiamin wurden mit möglichst absolutem Alkohol in zur Lösung unzureichender Menge übergossen und dann 7.2 g Isobutylaldehyd hinzugegeben. Unter Erwärmen löste sich nunmehr alles. Zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Aus der Lösung krystallisirt das Condensationsproduct noch mit etwas Phenylendiamin gemischt. Trotzdem ist es nicht rätlich, einen Ueberschuss an Aldehyd anzuwenden, da dies Veranlassung zur Bildung unerquicklicher Nebenproducte giebt.

Rein erhalten wurde der Körper, indem seine alkoholische Lösung in warmes Wasser gegossen wurde, wobei er sich in pulveriger Form abschied, welches Verfahren nochmals wiederholt wurde. Nach dem Liegen über Schwefelsäure wurde er nunmehr analysirt.

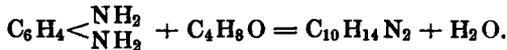
0.1180 g gaben 17.2 ccm Stickstoff bei 755 mm B. und 6.5°.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2$	Gefunden
C	74.07	74.05 pCt.
H	8.64	8.76 »
N	17.28	17.64 »

¹⁾ Diese Berichte XI, 1648.

²⁾ Siehe die Literatur des Gegenstandes bei Claisen. Ann. Chem. Pharm. 237, 261 und Reed, Journ. für prakt. Chem. 143, 298.

Die Umsetzung war also in der gewünschten Weise vor sich gegangen:



Das Condensationsproduct ist in Alkohol sehr leicht, in Aether aber fast unlöslich. Es ist eine einsäurige Base, deren Schmelzpunkt bei 233° liegt. Wird es über diesen erhitzt, so sublimirt es unzersetzt in weissen Nadeln.

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt sowohl aus Wasser wie aus Alkohol ausgezeichnet.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{HCl}$	Gefunden
Cl 17.82	17.28 pCt.

Das Salz ist ungiftig, denn 0.5 g desselben in Wasser gelöst und einem Kaninchen unter die Haut gespritzt, brachten keine Wirkung auf dieses hervor. Sein Schmp. liegt bei 184° .

Mit Platinchlorid liefert es ein goldgelbes Doppelsalz.

Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 26.47	26.89 26.33 pCt.

Die zweite Platinbestimmung wurde von einem Salz, das aus der sublimirten Base dargestellt war, gemacht.

Metaphenylendiamin und Isobutylaldehyd.

Die beiden Körper wurden ganz, wie bei der Orthoverbindung beschrieben, auf einander einwirken gelassen. Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen und das abgeschiedene, welches sehr schwer filtrirbar war, aus verdünntem Alkohol zu krystallisiren versucht, aber weder aus diesem, noch aus Benzol oder Chloroform konnte es anders als in Krusten erhalten werden.

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus 0.1960 g 27.6 ccm Stickstoff bei 766 mm Barometerstand und 5° .

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
17.28	17.36 pCt.

Die Base schmilzt bei 216° ist aber nicht sublimirbar.

Da das salzsaure Salz nicht krystallisiren wollte, wurde es gleich ins Platindoppelsalz übergeführt, welches analysirt wurde.

Ber. für $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 26.47	26.03 pCt.

Paraphenylendiamin und Isobutylaldehyd.

Diese wurden ebenfalls in absolut alkoholischer Lösung zusammengebracht, die Lösung erwärmte sich stark, aber es gelang in keiner Weise, die Base als solche abzuscheiden. Beim Eingiessen in Wasser schien sie ölig zu bleiben. Darauf wurden 5 g Paraphenylendiamin

nach dem Uebergiessen mit absolutem Alkohol mit 3.6 g Isobutylaldehyd versetzt und nach beendeter Einwirkung 1.7 g Salzsäure (theoretische Menge) zugegeben, aber das nun in Lösung vorhandene chlorwasserstoffsäure Salz krystallisirte ebenfalls nicht. Ein Theil dieser Lösung wurde schliesslich in sehr verdünnte Natriumcarbonatlösung gegossen. Hierbei fiel die Base wohl flockig, sie verharzte aber wieder beim versuchten Umkrystallisiren. In einen zweiten Theil wurde Salzsäuregas geleitet, es fiel, wie erwartet, ein Salz aus, doch war es, wie die Analyse ergab, regenerirtes salzsaures Paraphenylendiamin. Ein dritter Theil endlich wurde mit Platinchlorid versetzt und lieferte ein dunkel gefärbtes Platindoppelsalz mit einem Platingehalt von 26.92 pCt. Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{14}N_2HCl)_2PtCl_4$, verlangt, wie erwähnt, 26.47 pCt. Die gesuchte Base von der empirischen Formel $C_{10}H_{14}N_2$ ist also auch hier entstanden, nur gelang ihre Abscheidung als solche nicht.

Orthophenylendiamin und normaler Butylaldehyd.

Ausser dem Isobutylaldehyd wurde auch die Wirkung des normalen Butylaldehyds untersucht. Dieser war durch Destillation von buttersaurem und ameisensaurem Kalk dargestellt. Aber auch hier zeigte sich sein vom Isobutylaldehyd abweichendes Verhalten. Eben-
sowenig wie mit saurem Natriumsulfit verbindet er sich mit Orthophenylendiamin, das allein für diesen Zweck angewendet wurde. Nach dem Zusammengeben der Körper bei Gegenwart von absolutem Alkohol schieden sich beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser nur Harze ab. Ein anderer Theil, der mit Salzsäure versetzt war, wurde unter dem Exsiccator krystallisiren gelassen. Diese Krystalle sowohl, wie ein aus ihnen dargestelltes Platindoppelsalz ergaben aber, dass es sich um unverändertes Orthophenylendiamin handelte.

Anmerkung: Im Anschluss an das Vorhergehende und veranlasst durch die von Engler und Bauer im Februarheft dieser Berichte (Seite 209) beschriebene Einwirkung von Aceton auf salzsaures Amidophenol bei Gegenwart von Condensationsmitteln, welche zu Körpern der Chinolinreihe führt, wurde das Verhalten von freiem Amidophenol gegen Aceton bei Gegenwart von absolutem Alkohol untersucht, aber selbst bei lange fortgesetztem Kochen am Rückflusskühler tritt keine Einwirkung ein. Kräftigere Condensationsmittel wurden nicht angewandt.

Königsberg i/Pr. Universitätslaboratorium.