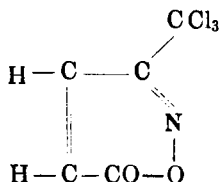


indess weder auf das normale Oxim noch auf dessen Anhydrid:



noch überhaupt auf irgend eine einfache Formel. Da auch die Beschaffung der Trichloracetylacrylsäure ebenso wie ihres Hydroxylaminderivates äusserst mühselig und zeitraubend war, so wurde von der weiteren Untersuchung dieses Productes abgesehen.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

281. Hugo Schiff: Polymethylenbasen aus Benzidin und Tolidin.

(Eingegangen am 7. Juni; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Eine kurze Notiz über das Verhalten zweisäuriger aromatischer Basen habe ich in diesen Berichten XXIV, 2130 mitgeteilt. Es wurde namentlich bezüglich des Benzidins berichtet, dass es in weingeistiger Lösung mit Formaldehyd eine bei 140—141° schmelzende krystallisierbare Verbindung erzeuge, welche beim Erwärmen mit Salzsäure Nadelchen eines rothen Chlorhydrats ausscheidet. Aus letzterem konnte die darin enthaltene Base als gelbe mikrokrySTALLINISCHE Verbindung erhalten werden.

Die zunächst aus Benzidin und Formaldehyd entstehende Verbindung wurde nicht analysirt; höchst wahrscheinlich ist sie ein dem Methylenanilin (Anhydroformaldehydanilin) entsprechendes Dimethylenbenzidin. Zur Darstellung des mittels Salzsäure entstehenden Umwandlungsproductes ist es nicht nöthig, zuerst die farblose primäre Verbindung rein darzustellen.

Löst man Benzidin in etwas überschüssiger Salzsäure, bis das zuerst sich bildende in kalter Salzsäure wenig lösliche Chlorhydrat sich beim Erwärmen wieder vollständig gelöst hat, giebt dann Formaldehyd zu und erhält die Flüssigkeit auf 70—80°, dann färbt sie sich rasch gelb, orange und schliesslich tief roth und scheidet alsbald das neue Chlorhydrat in grossen rothen Flocken ab. Abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann zwischen Löschpapier getrocknet,

giebt die Verbindung allmählich, auch im Exsiccator, Salzsäuredämpfe ab. Leichter erfolgt der Säureverlust beim Erwärmen mit Wasser. Aus grösseren Mengen salzsäurehaltigen Alkohols kann die Verbindung umkrystallisirt werden und scheidet sich dann in aus sehr feinen rothen Nadeln bestehenden Flocken ab; aber auch diese verlieren an der Luft allmählich viel Säure, sodass das Chlorhydrat nicht von ganz constantem Säuregehalt erhalten werden konnte.

Für die frisch bereitete Verbindung wurde, durch Zersetzung mit warmer Lösung von Natriumcarbonat und Titrirung nach Volhard, 19.9 pCt. als höchster Chlorgehalt gefunden. Dasselbe Präparat enthielt:

14 Tage über Schwefelsäure aufbewahrt . . .	15.9 pCt. Chlor,
14 Tage über festem Kali aufbewahrt . . .	14.5 » »
Nach einstündigem Erwärmen mit Wasser aber nur noch	2.5 » »

Zwei andere Präparate, bis zu nahezu constantem Gewicht über Schwefelsäure getrocknet, gaben 15.43 und 14.29 pCt. Chlor.

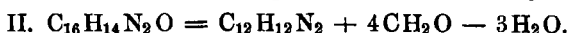
Ein anderes Präparat wurde durch $\frac{1}{10}$ Normalkali zersetzt und die Säure durch Zurücktitriren bestimmt. Es wurden 15.28 pCt. Chlor erhalten. Der Neutralitätspunkt musste hierbei durch Lakmuspapier ermittelt werden, da die sich abscheidende Base die Lakmustinktur vollständig entfärbt.

Bei mehrstündigem Erwärmen mit Wasser färbt sich das Chlorhydrat unter Säureverlust rasch heller, zuletzt rein gelb, hält dann aber immer noch etwas Salzsäure zurück. Die freie Base wird aus dem fein zerriebenen Chlorhydrat leicht durch Ammoniak, besser noch durch halbstündiges Erwärmen mit verdünnter Lösung von Natriumcarbonat abgeschieden. Sie ist ein gelbes, in Wasser und kaltem Alkohol nicht lösliches Pulver. Nur wenig löst sie sich in kochendem Alkohol und setzt sich beim Erkalten in kleinen Schüppchen ab. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich ohne Schmelzung. Beim Kochen mit Wasser wird allmählich Formaldehyd abgegeben. Mit Säuren bildet sie wieder die rothen Salze.

- I. 0.2105 g gaben 0.5975 Kohlensäure = 0.1630 Kohlenstoff.
0.1178 Wasser = 0.0131 Wasserstoff.
- II. 0.252 g gaben 0.7103 Kohlensäure = 0.1937 Kohlenstoff.
0.1338 Wasser = 0.0148 Wasserstoff.
- III. 0.3127 g gaben 29.4 ccm trocknen Stickstoff bei 12^o.5 und 755.5 mm
Barom. = 28.0 ccm corr. = 0.0352 g Stickstoff.
- IV. 0.2901 g gaben 26 ccm trocknen Stickstoff bei 14^o und 754.5 mm
Barom. = 24.6 ccm corr. = 0.0309 g Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.	
C	77.4	76.9	—	—	pCt.
H	6.2	5.9	—	—	›
N	—	—	11.22	10.65	›

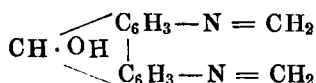
Hiernach enthält die Base noch Sauerstoff. Den Analysen entsprechen am nächsten die Formeln:



Für diese berechnet sich in Procenten:

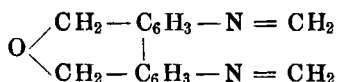
	I.	II.	
C	76.3	76.8	pCt.
H	5.1	5.6	›
N	11.8	11.2	›
O	6.8	6.2	›

Nach Formel I könnte die Base als Verbindung von Formaldehyd mit Dimethylenbenzidin



(Oxydimethyldiamidofluoren) aufgefasst werden. Die Bildungsweise wäre der entsprechenden des Diamidodiphenylmethans analog, so jedoch dass der Formaldehyd zum Stickstoff hier nicht in Parastellung treten kann, weil letztere bereits durch die Verkettung der beiden Benzolreste in Anspruch genommen ist.

Die analytischen Resultate entsprechen besser der Formel II; die Constitution der Verbindung kann als:



aufgefasst werden. Verbindet sich die Base ursprünglich mit 2HCl , so würde ein solches Chlorhydrat 21.9 pCt. Chlor enthalten. Dieses Salz giebt aber erst rascher, später langsamer, Salzsäure ab und der Verlust wird ein allmählicher, wenn das Salz noch etwa $1\frac{1}{3}$ Molekül Salzsäure enthält (Berechnet 15.9 pCt. Chlor). Einem Monochlorhydrat entspricht 12.4 pCt. Chlor. Gefunden wurde 14.3—15.9 pCt. Chlor.

Wird das fein zerriebene rothe Chlorhydrat mit wässrigem Platinchlorid digerirt und zuletzt kurze Zeit erwärmt, so verwandelt es sich vollständig in ein orangefarbiges Chloroplatinat. Bei 100° getrocknet gaben:

0.6663 g — 0.1429 Platin = 21.45 pCt.

für $2(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})$, H_2PtCl_6 berechnet sich 21.38 pCt. Platin, während nach Formel I 22.07 pCt. Platin erhalten werden sollte.

Von obigen beiden Formeln steht I in Beziehung zum Diamidofluoren, II zum Diamidophenanthren. Bei Fortsetzung dieser Arbeit soll versucht werden, ob man zu einer dieser beiden Verbindungen gelangen kann.

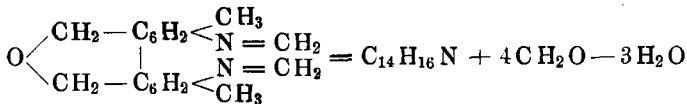
Methylentolidin.

Tolidin, Schmp. 129^0 , verhält sich dem Benzidin ganz ähnlich. Die beim Erwärmen der salzsauren Lösung des Chlorhydrats mit Formaldehyd sich abscheidende rothe Verbindung hat eine mehr rosenrothe Farbe und ist in Alkohol löslicher als das entsprechende Benzidinderivat. In einem über Schwefelsäure getrockneten Chlorhydrat wurde zuerst 13.75 pCt. Chlor, nach der weiteren Reinigung aus Alkohol 12.04 Chlor gefunden. Durch mehrmaliges Behandeln mit heissem Alkohol sank der Chlorgehalt unter 9 pCt.

Die durch Natriumcarbonat abgeschiedene Base ist etwas dunkler gefärbt, verhält sich aber ganz wie das Benzidinderivat. Es verbrennt schwieriger, sodass zuerst nur 76.2 und 76.8 pCt. C erhalten wurden. Beim Verbrennen mit pulverigem Kupferoxyd ergab die Analyse

77.60 pCt. Kohlenstoff und 6.76 pCt. Wasserstoff.

Die Formel:



verlangt 77.7 pCt. Kohlenstoff und 6.5 pCt. Wasserstoff.

Ein Monochlorhydrat verlangt 11.3 pCt. Chlor. Es tritt also auch hier ein allmählicher Säureverlust erst dann ein, wenn das Dichlorhydrat noch nicht ganz ein Molekül Säure verloren hat. Die Formel:



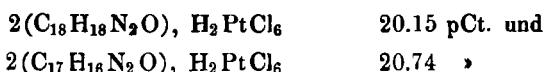
verlangt 77.27 pCt. Kohlenstoff und 6.06 pCt. Wasserstoff.

Durch Digestion mit Platinchlorid entsteht ein hell orangefarbenes Chloroplatinat; es darf dabei nicht erwärmt werden, weil sich sonst Platin reducirt. Das Chloroplatinat bleibt unverändert, so lange es in der Kälte sich unter Platinchloridlösung befindet. Sobald letztere

ausgewaschen ist, erfolgt Dunkelfärbung unter sichtlicher Reduction von Platin. Diese Reduction giebt sich auch im Resultat der Analysen zu erkennen. In drei verschiedenen mit möglichster Sorgfalt bereiteten Salzen wurden

22.25—22.50—22.70 pCt. Platin.

gefunden, während die Formeln



Platin verlangen.

Methylensulfanilsäure.

Sulfanilsäure löst sich beim Erwärmen reichlich in etwas überschüssigem wässrigem Formaldehyd. Die weinrothe Lösung enthält eine sehr lösliche Säure, welche beim Eindampfen auf dem Wasserbad syrupös zurückbleibt und nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Bei Sättigung mit Baryt und Ausfällen des überschüssigen Baryts mittels Kohlensäure entstehen zwei Baryumsalze. Das eine wurde bis jetzt ebenfalls nur amorph erhalten. Das andere, ebenfalls sehr lösliche krystallisirt, je nach der Temperatur, mit verschiedenen Mengen von Krystallwasser. Nach den bis jetzt vorliegenden Analysen des wasserfreien Salzes entspricht dasselbe einer Säure von der Zusammensetzung: $2C_6H_4 \begin{matrix} < NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} + 3CH_2O - 3H_2O$. Zwei Methylene scheinen den Wasserstoff der Amidgruppe zu substituieren.

Auch Naphionsäure bildet beim Erwärmen mit wässrigem Formaldehyd ein mit rother Farbe leicht in Wasser lösliches Methylene-derivat.

Florenz, Universitätslaboratorium.
