

403. Otto Fischer und Hugo Wreszinski:

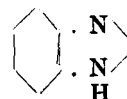
Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Orthodiamine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. August.)

Durch die Versuche von O. Hinsberg sind die von Ladenburg entdeckten sogenannten Aldehydine als tertiäre Anhydrobasen (Imidazole) erkannt worden.

Das einfachste Glied dieser tertiären Imidazole ist das sogen. Methylmethenylphenylenamidin, welches der eine von uns¹⁾ durch

Methyliren von Methenylphenylenamidin  erhalten hat.

Dasselbe bildet eine bei 278° unzersetzt flüchtige starke Base, welche bei 33° schmilzt. In ähnlicher Weise wurde auch das entsprechende Methylmethenyl — 1.3.4-toluylenamidin (l. c.) gewonnen.

Es war nun zu erwarten, dass diese einfachsten Repräsentanten der tertiären Anhydrobasen auch aus Formaldehyd nach der Reaction von Ladenburg darzustellen seien. Dies ist in der That der Fall. Man braucht nur die schwach salzsaure Lösung der betreffenden Diamine mit etwas überschüssigem Formaldehyd zu versetzen, die sich dunkel-färbende Lösung nach einiger Zeit mit Natronlauge alkalisch zu machen und mit Aether durchzuschütteln. Der Aether nimmt die Basen auf, welche man durch fractionirte Destillation reinigt. Die Ausbeute beträgt jedoch nicht mehr als 50 pCt. der Theorie.

Das z. B. aus 1, 3, 4-Toluylendiamin so erhaltene Product siedet bei 278—280°, bildet ein hellgelbes Oel und ist identisch mit dem Eingangs erwähnten Methylmethenyltoluylenamidin.

Ein Analyse des salzsauren Salzes, welches aus heisser mässig concentrirter Salzsäure leicht in schönen farblosen Prismen zu erhalten ist, ergab:

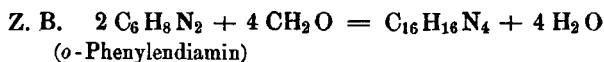
	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₀ N ₂ HCl
C	58.7	59.1 pCt.
H	6.2	6.0 »

Ebenso verhält sich Formaldehyd gegenüber *o*-Phenylendiamin in schwach salzsaurem Lösung, indem das bei 278° siedende Methylmethenylphenylenamidin vom Schmelzpunkte 33° erhalten wurde.

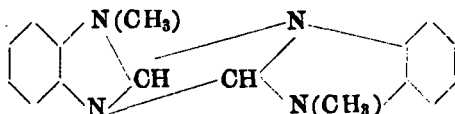
Wesentlich anders liegt die Sache, wenn man Formaldehyd in neutraler Lösung auf Orthodiamine einwirken lässt.

Hierbei entstehen Basen, welche aus 2 Mol. Diamin und 4 Mol. Aldehyd unter Austritt von 4 Mol. Wasser gebildet werden.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 644.



Diese Basen sind also polymer mit den methylirten Amidinen. Ihre Constitution lässt sich vielleicht durch folgendes Schema ausdrücken.



o-Phenylendiamin und Formaldehyd.

2 g *o*-Phenylendiamin wurden in 15 g Alkohol heiss gelöst, zu der heissen Lösung 3 g fünfzigprocentigen Formaldehyds zugefügt und etwa 1 Minute zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung vorübergehend trübt und etwas amorphe, harzige Substanz abscheidet. Aus der abgezogenen, erkalteten Lösung scheidet sich nach Hinzufügen einiger Tropfen Wasser ein weisses, krystallinisches Pulver ab, dessen Abscheidung man durch Reiben mit einem Glasstabe befördern kann. Die Ausbeute ist ziemlich unbefriedigend. — Die abgeschiedene Krystallmasse wurde aus Aether umkrystallisirt, wobei prächtige, wohlausgebildete, dicke Tafeln vom Schmelzpunkte 144° gewonnen wurden. — Aus Alkohol, sowie auch beim raschen Verdunsten aus Aether erhält man spießige Krystalle. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, fast gar nicht in Wasser und Ligroin. Sie sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt, während bei raschem Erhitzen Zersetzung stattfindet. Eisenchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung eine kirschrothe Färbung.

	Gefunden		Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₄
C	72.3	—	72.2 pCt.
H	6.3	—	6.1 »
N	21.6	—	21.2 »

Salzsaures Salz. C₁₆H₁₆N₄. 2 HCl. Man erhält dasselbe in Form von winzigen, weissen, in Wasser leicht löslichen Nadelchen, wenn man gasförmige Salzsäure in die alkoholische Lösung der Base einleitet. Das Pulver wurde direct mit Alkohol und Aether gewaschen und analysirt.

	Gefunden	Berechnet
Cl	20.6	21.0 pCt.

Platinsalz. Dasselbe fällt als gelber Niederschlag aus, wenn die concentrirte salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt wird. Es krystallisirt aus alkoholischer Salzsäure in gelben, glänzenden Nadeln, welche bei 240° schmelzen.

Die Moleculargewichtsbestimmung der Base nach Raoult in Benzollösung, wobei 0.218 g Substanz in 12.635 g Benzol gelöst wurden, ergab im Mittel eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.34° , woraus sich M zu 265 berechnet, während die Theorie 264 verlangt.

1, 3, 4-Toluyldiamin und Formaldehyd.

4 g Toluyldiamin wurden in 30 g absolutem Alkohol gelöst und mit 6 g 40 procentiger Formaldehydlösung gekocht. Schon in der Hitze scheidet sich ein dichter Krystallbrei ab, der sich beim Abkühlen noch vermehrt. Derselbe wurde abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen, bis letzterer farblos abließ und hierauf 2—3 mal aus Benzol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist sehr gut; man erhält aus 4 g Diamin 3.5 g reines Product. Dasselbe bildet schöne weisse Blättchen oder derbe, diamantglänzende Krystalle, welche bei 222° schmelzen und schwer in Alkohol, Ligroin und kaltem Benzol löslich sind. Die Substanz destillirt in kleinen Mengen unzersetzt und giebt in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung.

Die Moleculargröße wurde in Eisessig bestimmt und ergab $M = 283$, während es sich für $C_{18}H_{20}N_4$ zu 292 berechnet.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{20}N_4$
C	73.7	73.9 pCt.
H	7.2	6.7 >
N	19.3	19.2 >

Das salzsaure Salz wurde durch Auflösen der Base in alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Aether als weisses, aus feinen Nadelchen bestehendes Krystallmehl erhalten. Dasselbe ist stark hygroscopisch.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{20}N_4 \cdot 2 HCl$
Cl	19.1	19.4 pCt.

Das schwefelsaure Salz bildet schöne, seidenglänzende Nadeln. Es wird leicht erhalten, wenn man die Base in einem Gemische von 4 Th. Alkohol und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure warm auflöst und die Lösung einige Tage stehen lässt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser.

Pikrat. Dasselbe bildet sich in gelben, häufig zu Warzen vereinigten Nadeln, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit Pikrinsäure kocht.

o-Naphtylendiamin und Formaldehyd.

α - β -Naphtylendiamin wurde in alkoholischer, nicht zu sehr concentrirter Lösung einige Zeit mit Formaldehydlösung erwärmt. Die Lösung färbte sich hellgelb und nach dem Erkalten schied sich eine

zähe, harzige Masse von gelbgrüner Farbe ab, die auf dem Thonteller bald fest und krystallinisch wurde. Der Körper wurde zunächst aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem er sich in kleinen farblosen, am Lichte sich etwas gelb färbenden Nadeln abschied. Sehr schön erhält man die Substanz aus einer Mischung von 2 Th. Alkohol und 1 Th. Benzol, woraus sie sich in schönen, bei 165° schmelzenden Würfeln abscheidet. Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether und destillirt theilweise unzersetzt.

	Gefunden	Ber. für C ₂₄ H ₂₀ N ₄
C	78.8	79.1 pCt.
H	5.3	5.5 »
N	15.7	15.4 »

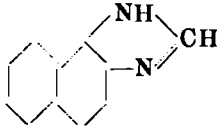
Salzsaures Salz. Dasselbe erhält man am besten durch Auflösen der Base in erwärmter, alkoholischer Salzsäure. Nach einigen Tagen schieden sich aus der concentrirten Lösung lange, seiden glänzende Nadeln ab, die meist sternförmig gruppirt waren.

	Gefunden	Ber. für C ₂₄ H ₂₀ N ₄ · 2HCl
Cl	15.9	16.2 pCt.

Methenyl-naphtylenamidin.

Diese Anhydrobase wurde von uns dargestellt, um ihr Methylproduct kennen zu lernen, welches mit der aus Formaldehyd und *o*-Naphtylendiamin entstandenen Base zu vergleichen war.

Die betreffende Anhydrobase wurde nach bekannter Methode aus α - β -Naphtylendiamin und Ameisensäure durch längeres Kochen und schliessliche Destillation gewonnen. Aus Aether krystallisirt dieselbe in grossen Blättern vom Schmelzpunkte 174°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform, Benzol, Ligroin und

Wasser; das Methenyl- α - β -naphtylenamidin  gab

folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₁₁ H ₈ N ₂
C	78.4	78.5 pCt.
H	4.8	4.8 »
N	16.8	16.6 »

Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich aus heisser salzsaurer Lösung in federförmigen, flachen Blättchen ab, welche sich am Lichte leicht etwas rosaroth färben.

	Gefunden	Ber. für C ₁₁ H ₈ N ₂ HCl
Cl	18.1	17.8 pCt.

Das Sulfat scheidet sich aus heisser, nicht zu verdünnter Schwefelsäure in Flocken ab, welche aus heissem Alkohol umkrySTALLISIRT, schöne seidenglänzende Blättchen bilden.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_9N_2)_2H_2SO_4$
H_2SO_4	22.4	22.5 pCt.

Methylmethenylnaphtylenamidin.

Ein Molekül der Anhydrobase wurde mit 10 Th. Holzgeist und 1 Mol. Jodmethyl unter Druck 5—6 Stunden auf 100° erhitzt. Das gelbgefärbte Reactionsproduct wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert, getrocknet und destillirt. Bei 286° ging ein hellgelb gefärbtes Oel über, welches bisher noch nicht im erstarrten Zustand erhalten werden konnte. Dasselbe zeigt in Alkohol und Aether eine schöne blaue Fluorescens.

Das salzsaure Salz wird aus alkoholischer Salzsäure in farblosen, kleinen Nadelchen erhalten, welche in Wasser leicht löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2HCl$
C	65.64	65.9 pCt.
H	5.3	5.0 »
Cl	15.5	16.2 »

Wie man aus diesen Thatsachen ersieht, ist das tertiäre Methylmethenylnaphtylenamidin verschieden vom Einwirkungsproducte des Formaldehyds auf Naphtylendiamin in neutraler Lösung.

Diese Arbeiten werden fortgesetzt und sollen sich auch auf andere Aldehyde erstrecken.

404. O. Brunck: Ueber einige Derivate des Diphenylparaphenylendiamins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 8. August).

Bei der Darstellung von Rosindulinen aus Nitrosobasen der Naphtalinreihe und Anilin konnten O. Fischer und E. Hepp als Nebenproducte Tri- und Tetranilidonaphtalin isoliren, die sie durch Reduction von vorübergehend gebildetem Anilidonaphtochinonanil entstanden erklärten¹⁾. Das Trianilidonaphtalin lässt sich nun mit Leichtigkeit zu Rosindulin oxydiren, wobei in erster Phase wieder Anilidonaphtochinondianil zurückgebildet wird, das dann durch Zufuhr eines weiteren Atoms Sauerstoff und Wasseraustritt zum Rosindulinmolekül zusammenklappt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 256, 251.