

## 416. G. Pulvermacher: Condensationen mit Formaldehyd.

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> berichtete ich über die Einwirkung einer wässrigen Formaldehydlösung auf die Amide der Essigsäure und Benzoësäure. Es hatte sich dabei herausgestellt, dass unter Austritt von einem Molekül Wasser zwei Moleküle der Säureamide mit einem Molekül Formaldehyd in Reaction getreten waren. Aehnlichen Verhältnissen begegnete ich, als ich bei dem weiteren Studium der Condensationen des Formaldehyds zunächst die drei Nitriline in den Kreis der Betrachtung zog. Da die vorliegende Untersuchung auf einige Zeit abgebrochen werden muss, möchte ich kurz die bis jetzt vorliegenden Resultate derselben mittheilen.

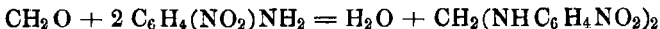
Formaldehyd und *m*-Nitrilanilin.

Wenn man zu einer fast siedenden concentrirten Lösung von *m*-Nitrilanilin in Alkohol eine 40 procentige Lösung von Formaldehyd im Ueberschuss hinzufügt, so beginnt die Flüssigkeit nach ganz kurzer Zeit sich zu trüben. Man unterstützt die Einwirkung zweckmässig durch starkes Schütteln. Das ganze erstarrt dann noch in der Wärme zu einer orangegelben Krystallmasse, welche man absaugt. Die alkoholische Mutterlauge liefert auf Zusatz von Wasser noch eine weitere Menge des Condensationsproductes, dem allerdings noch unverändertes *m*-Nitrilanilin beigemischt ist. Letzteres lässt sich jedoch leicht durch Erwärmen mit Alkohol, wobei es in Lösung geht, entfernen.

Die neue Verbindung krystallisirt in verästelten Nadeln von orangegelber Farbe, welche bei 213° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, aus welchem sie umkrystallisirt werden können. Die Analysen deuteten auf die Formel  $C_{13}H_{12}N_4O_4$ .

	Berechnet	Gefunden	
C	54.16	53.73	— pCt.
H	4.17	4.56	— »
N	19.44	—	19.72 »

Demnach ist der Körper nach der Gleichung



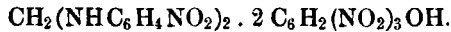
entstanden und als

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXV, 310.

Methylendi-*m*-nitranilin

zu bezeichnen. Er besitzt ausgesprochen basische Eigenschaften. Concentrirte Salzsäure löst ihn beim schwachen Erwärmen, Natronlauge scheidet ihn unverändert aus der Lösung ab. Zu starkes Erhitzen mit Mineralsäuren ist jedoch zu vermeiden, da sich dann Formaldehyd entwickelt und *m*-Nitranilin regenerirt wird.

Auf Zusatz von wässriger Pikrinsäure zur salzsauren Lösung des Methylendi-*m*-nitranilins erhält man schöne gelbe Nadeln eines bei 120° schmelzenden Pikrats. Dasselbe hat die Zusammensetzung



Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{O}_{18}$	Gefunden
N 18.76	18.66 pCt.

Das Golddoppelsalz ist sehr leicht löslich und bildet hellgelbe rhombische Krystalle; das Platindoppelsalz krystallisirt in schwer löslichen verästelten goldgelben Stäbchen.

Ber. für $\text{CH}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 27.89	27.93 pCt.

Durch Kochen mit wässrigem oder alkoholischem Kali erleidet das Methylendi-*m*-nitranilin keine Veränderung; bei der Destillation mit festem Alkali entwickeln sich unter völliger Verkohlung Ströme von Ammoniak.

Formaldehyd und *p*-Nitranilin.

Die Condensation wurde unter denselben Bedingungen vorgenommen, welche bei der *m*-Verbindung angegeben sind. Man erhält, indem wiederum die noch heisse Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, filzartig aneinander haftende citronengelbe Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 232°; sie sind unlöslich in Wasser und Aether und werden nur von sehr viel heissem Alkohol aufgenommen; trotzdem wird noch ein kleiner Theil in der alkoholischen Mutterlauge des Reactionsproductes in Lösung gehalten. Dieser verhält sich jedoch, nachdem er durch Zusatz von Wasser abgeschieden ist, hinsichtlich seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol ebenso wie das direct ausgeschiedene Product.

Die Analysen zeigten, dass das der vorher beschriebenen Verbindung isomere

Methylendi-*p*-nitranilin

vorlag.

	Berechnet		Gefunden	
	für $\text{CH}_2(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$			
C	54.16	53.78	—	pCt.
H	4.17	4.58	—	»
N	19.44	—	19.70	»

Das Methylen-*p*-nitranilin löst sich in verdünnter warmer Salzsäure auf, ist jedoch in dieser Lösung noch weniger beständig als die *m*-Verbindung, insofern beim Eindampfen auch in gelinder Wärme stetig Formaldehyd entwickelt und schliesslich durch Zusatz von Natronlauge *p*-Nitranilin ausgeschieden wird. Das Verhalten gegen wässriges, alkoholisches und festes Kali ist vollkommen gleich dem der *m*-Verbindung. Mit Platinchlorid und Goldchlorid werden keine Niederschläge erhalten.

#### Formaldehyd und *o*-Nitranilin.

Viel weniger glatt verläuft die Condensation in der *o*-Reihe. Während in den vorher beschriebenen Fällen die Mengen des angewandten *m*- resp. *p*-Nitranilins keinen Einfluss auf die Ausbeute ausübten, erwies es sich hier als zweckmässig, Portionen von nicht mehr als 1 g *o*-Nitranilin zu verarbeiten. Allmählich scheiden sich aus der dunkelnden Lösung goldgelbe verästelte Nadeln aus. Man überlässt die Flüssigkeit mehrere Tage sich selbst, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und fällt die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser; durch Umkrystallisiren des Niederschlages aus heissem Alkohol gewinnt man noch weitere Mengen des Condensationsproductes in reinem Zustande. Dasselbe schmilzt bei 195°, ist unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in Aether. Wie die Analysen ergaben, liegt das erwartete dritte Isomere, das

#### Methylen-*o*-nitranilin, vor.

Ber. für $\text{CH}_2(\text{NH C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$		Gefunden		
C	54.16	54.37	—	— pCt.
H	4.17	4.61	—	— „
N	19.44	—	19.72	19.64 „

Die Lösung der Verbindung in verdünnter warmer Salzsäure giebt mit wässriger Pikrinsäure ein krystallisirtes Salz, mit Platinchlorid eine gelbe amorphe Fällung; das Golddoppelsalz ist sehr leicht löslich und scheidet sich erst beim starken Eindampfen in sternförmig gruppirten Nadelchen aus.

Es ist bemerkenswerth, dass aus dem Methylen-*o*-nitranilin selbst durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure kein *o*-Nitranilin regenerirt wird. Diese Reaction soll noch einer näheren Prüfung unterworfen werden. Ausserdem scheint es nicht uninteressant, das Verhalten der drei Isomeren gegen reducirende Agentien zu studiren.

Zwischen Pikramid und Formaldehyd wurde selbst bei höherer Temperatur keine Condensation ermöglicht. —

Da unter den angegebenen Bedingungen zwei Moleküle der Nitroaniline mit einem Molekül Formaldehyd in Wechselwirkung getreten waren, lag es nahe, festzustellen, wie sich unter denselben Ver-

hältnissen das Anilin umsetzen würde. Die Einwirkung des Formaldehyds auf Anilin ist schon von verschiedenen Forschern<sup>1)</sup> studirt worden. Je nach den Mengenverhältnissen und der Concentration wurden drei verschiedene Körper erhalten, Methylendiphenyldiamin  $\text{CH}_2(\text{NH C}_6\text{H}_5)_2$  vom Schmp. 48—49°, welches wahrscheinlich mit der von Lermontoff<sup>2)</sup> aus Anilin und Methylenjodid dargestellten nicht ganz reinen und daher öligen Verbindung identisch ist, ferner das sogenannte Anhydroformaldehydanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_2$  (Schmp. 140°), dessen Moleculargrösse kürzlich von W. von Miller und J. Plöchl<sup>3)</sup> als der dreifachen Formel entsprechend festgestellt worden ist, und eine andere unlösliche Verbindung von der empirischen Formel  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$  und unbekannter Moleculargrösse.

Es wurde gefunden, dass der durch Zusatz überschüssiger Formaldehydlösung zu einer heissen alkoholischen Lösung von Anilin nach kurzer Zeit entstehende Krystallbrei aus Anhydroformaldehydanilin bestand. Durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol erhält man es in atlasglänzenden prismatischen Stäbchen vom Schmp. 141°.

Eine Analyse ergab 13.43 pCt. Stickstoff gegen 13.33 pCt. der Theorie. Eine nach Raoult in Benzol ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung bestätigte die Angabe v. Miller's und Plöchl's.

Ber. für $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_3$	Gefunden
315	298 pCt.

In Gemeinschaft mit Herrn W. Loeb bin ich mit dem Studium der Einwirkung des Formaldehyds auf Diphenylamin beschäftigt.

I. Chemisches Universitätslaboratorium von Berlin.

---

<sup>1)</sup> Tollens, diese Berichte XVII, 653. Tollens und Wellington diese Berichte XVIII, 3309. Pratesi, Gazz. chim. 351—56 u. diese Berichte XVIII, 71 R.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 1255.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXV, 2028.

---