

427. Otto Fischer: Zur Kenntniss der Orthodiamine.

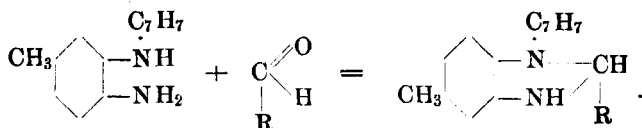
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die in nachfolgenden Abhandlungen niedergelegten Resultate sind hauptsächlich zweien von mir aufgefundenen Reactionen zu verdanken, welche bei der Einwirkung von Aldehyden ¹⁾, sowie bei der Einwirkung von Ketonalkoholen ²⁾ auf *o*-Diamine und monosubstituirte *o*-Diamine beobachtet wurden.

Was die letztere Reaction anbetrifft, so ist dieselbe durch die früheren Mittheilungen vollständig klargestellt. Die bei der Reaction des Benzöins auf *o*-Diamine erhaltenen Dihydrochinoxaline sind alle gefärbt, meistens gelb, zeigen ferner charakteristische Fluorescenz und gehen bei der Oxydation durch Verlust von 2 Wasserstoffatomen in Chinoxaline über. Dagegen gehen die monosubstituirten *o*-Diamine mit Benzoin etc. in gelb- oder orange bis rothgefärbte Substanzen über, welche bei der Oxydation Azoniumbasen liefern. Bestätigt wurden diese Reactionen bei der Einwirkung von Benzoin, Anisoin, Cuminoin, Benzoylcarbinol auf *o*-Phenylendiamin, *o*-Monomethylphenylendiamin, 1.3.4-Toluyldiamin und dessen Monomethyl- und Monoäthylverbindung, ferner *o*-Naphtyldiamin, dessen Monomethyl-, Monoäthyl-, Monophenyl- und Monotolylverbindungen.

Etwas complicirter liegen die Verhältnisse bei der Reaction der Aldehyde auf monosubstituirte *o*-Diamine. Wie ich früher mit L. Sieder nachgewiesen, entsteht bei der Einwirkung von Aldehyden auf *o*-Amidoditolylamin unter Wasseraustritt Condensation, wobei Producte gebildet werden, welche den Anhydrobasen analog constituirt aufgefasst wurden:



Nach dieser Auffassung erscheinen diese Condensationsproducte als Dihydroderivate der Imidazole (Anhydrobasen). Es war daher zu erwarten, dass sie leicht unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen in die Imidazole übergehen. Dies ist in der That der Fall. Die aus Benzaldehyd und *o*-Amidoditolylamin entstehende Verbindung vom Schmelzpunkte 156^o geht durch Kochen der Benzollösung mit Quecksilberoxyd leicht in die bei 165—166^o schmelzende von E. Lellmann ³⁾ erhaltene

¹⁾ O. Fischer und L. Sieder, diese Berichte XXIII, 3800.

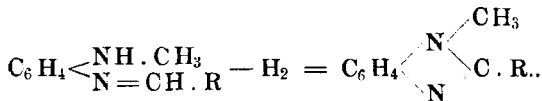
²⁾ O. Fischer, diese Berichte XXIV, 719; O. Fischer und M. Busch, diese Berichte XXIV, 1870 und 2679.

³⁾ Diese Berichte XV, 832.

Anhydrobase, — das Paratolylbenzenyltoluylenamidin — über. Ja es ist bemerkenswerth, dass diese Oxydation auch bei häufigem Umkrystallisiren des Condensationsproductes eintritt. Sieder und ich haben in der citirten Abhandlung auch einige Salze des aus Benzaldehyd und *o*-Amidoditolylamin entstehenden Condensationsproductes beschrieben und angegeben, dass letzteres gegen Säuren beständig sei. Dies ist nun insofern einzuschränken, als schon bei der Salzbildung das erste Einwirkungsproduct theilweise in die Anhydrobase übergeht. Das beschriebene salzsaure, Platin- und Goldsalz gehören daher der Lellmann'schen Anhydrobase an. Die Differenz von 2 Wasserstoffatomen liess sich bei der Analyse der Salze nicht entdecken. Dagegen fand ich, dass die aus den Salzen freigemachte Base thatsächlich bei 165° bis 166° schmolz und mit dem sogen. Paratolylbenzenyltoluylenamidin identisch ist.

Bei der weiteren Untersuchung dieser aus Aldehyden und monosubstituirten *o*-Diaminen entstehenden Condensationsproducte fand sich, dass immer zunächst unter Wasseraustritt charakteristische, meist gelb- bis rothgefärbte Körper entstehen, welche durch Oxydation an der Luft oder durch mehrfaches Umkrystallisiren bei Luftzutritt oder durch Zusatz von Oxydationsmitteln in farblose oder nur schwachgefärbte Anhydrobasen übergehen. Man hat also in diesen Reactionen ¹⁾ ein vorzügliches Mittel, solche am Stickstoff substituirten Anhydrobasen zu gewinnen.

Im Zweifel kann man jedoch sein, ob die ersten Condensationsproducte wirklich hydrirte Anhydrobasen sind. Dieselben lassen sich nämlich durch Kochen mit Säuren meist in ihre Componenten — Aldehyde und Basen — wieder spalten, zeigen also den Charakter von Benzylidenverbindungen. Er wäre möglich, dass solche Benzylidenkörper bei nachstehender Oxydation in die Anhydrobasen übergehen.



Da man jedoch unzweifelhafte Dihydroimidazole noch nicht genügend kennt, so ist es schwer, diese Frage zu entscheiden. Immerhin scheinen wenigstens die zweifach substituirten Hydroimidazole manchmal unbeständig zu sein. So fand ich, dass *o*-Amidophenyl-naphtylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$, durch Bromäthyl ein symmetrisches *o*-Aethylamidophenylnaphtylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$, liefert.

¹⁾ Neben der bekannten Reaction von Ladenburg-Hinsberg.

Auch dieses Letztere giebt mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt ein Condensationsproduct, welches jedoch durch Säuren wieder gespalten wird. Da in diesem letzteren Falle von der Bildung einer Benzylidenverbindung nicht die Rede sein kann, so muss der Körper als ein Substitutionsproduct eines wahren Dihydroimidazols betrachtet werden. Es wäre immerhin möglich, dass die Condensationsproducte der Aldehyde mit monosubstituirten *o*-Diaminen Hydroverbindungen der Imidazole sind, wie Sieder und ich zuerst annahmen ¹⁾.

Diese Frage muss eben noch als eine offene behandelt werden.

Die nachfolgenden experimentellen Versuche sind dem Fleiss einiger meiner Schüler zu verdanken. Ich bin bei der Ueberwachung dieser Arbeiten von meinem Assistenten Dr. Max Busch thatkräftigst unterstützt worden.

Experimenteller Theil.

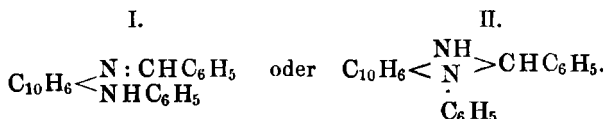
1. Einwirkung von Aldehyden auf Phenyl-*o*-Naphtylendiamin.

(Bearbeitet von Friedrich Schuckmann.)

Erwärmt man gleiche Mol. Phenyl-*o*-naphtylendiamin und Benzaldehyd mit einigen Tropfen absol. Alkohols auf 50 — 70°, so löst sich das Gemisch rasch zu einer gelb- bis braungefärbten Flüssigkeit auf. Nach 15—20 Minuten wurde erkalten gelassen und es schied sich dann nach einigem Stehen ein gelber Krystallbrei aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol wurden schwefelgelbe prismatische Krystalle vom Schmelzpunkte 138° gewonnen, welche in Wasser unlöslich sind, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether sich verhältnissmässig leicht lösen und durch Säuren beim Kochen wieder in Benzaldehyd und Phenyl-*o*-Naphtylendiamin gespalten werden.

Gef. bei 100° getrocknet	Ber. für C ₂₃ H ₁₈ N ₂
C 85.6	85.7 pCt.
H 5.4	5.6 »
N 8.8	8.7 »

Die Verbindung kann demgemäss (s. Einleitung) eines der folgenden Formelbilder besitzen:

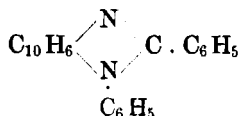


¹⁾ Bekanntlich nimmt O. Hinsberg, diese Berichte XX, 1785 bei der Bildung von am Stickstoff substituirten Anhydrobasen aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. der Orthodiamine (Ladenburg's Reaction) ebenfalls als Zwischenproducte Benzylidenverbindungen an, jedoch konnten letztere nicht isolirt werden.

Erwärmt man jedoch das Gemisch von Benzaldehyd und *o*-Phenyl-naphtylendiamin 4 — 5 Stunden auf dem Wasserbade, indem man ab und zu etwas Alkohol zufügt, so krystallisiren nunmehr aus der erkalteten Lösung weisse, sternförmig gruppirte Nadeln. Diese Letzteren erhält man auch, wenn man die erwähnte schwefelgelbe Verbindung vom Schmelzpunkte 138° häufig aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Schon nach 3 maligem Krystallisiren bemerkt man deutlich neben den schwefelgelben Prismen die strahligen Aggregate der farblosen Verbindung.

Diese Letztere schmilzt bei 142—143°, löst sich etwas in heissem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol, leicht in einem Gemenge der letzteren. Sie zeigt ferner in alkoholischer Lösung eine schöne blane Fluorescenz.

Die Substanz ist eine beständige Base, welche durch Kochen mit Säuren nicht gespalten wird und muss als N-Phenylbenzenyl- α - β -Naphtylendiamin von folgendem Formbild



betrachtet werden.

Gef. bei 100° getrocknet	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2$
C 86.24	86.26 pCt.
H 5.5	5.0 »
N 8.8	8.75 »

Das salzsaurer Salz, durch Kochen der Base mit alkoholischer Salzsäure dargestellt, bildet ein in Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver.

Gef. bei 110° getrocknet	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{HCl}$
Cl 9.98	9.95 pCt.

Das Platindoppelsalz in concentrirter alkoholischer Lösung dargestellt, bildet gelbe Blättchen, welche sich in Alkohol ziemlich schwer lösen.

Gef. bei 110° getrocknet	Ber. für $(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$
Pt 18.6	18.5 pCt.

Das Sulfat wurde ebenfalls in alkoholischer Lösung dargestellt. Dasselbe bildet feine, schwach rosa gefärbte Nadelchen.

Gefunden	Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{H}_2\text{SO}_4$
H_2SO_4 23.3	23.4 pCt.

Salicylaldehyd und Phenyl-*o*-naphtylendiamin. Erwärmt man kurze Zeit moleculare Mengen dieser Körper mit etwas Alkohol, so scheidet sich aus der rothgelben Lösung ein ziegelrother

Krystallbrei ab, welcher Spuren eines gelblichweissen Körpers enthält. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol erhält man zunächst rothe filzige Nadeln vom Schmelzpunkte 139° , welche sich in heissem Alkohol, Benzol und Aether leicht lösen, und welche beim Kochen mit verdünnten Säuren in Salicylaldehyd und Phenyl-*o*-naphtylendiamin zerfallen.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{18}N_2O$
C	81.6	81.6 pCt.
H	5.6	5.3 »
N	8.3	8.3 »

Durch mehrfaches Umkrystallisiren geht diese rothe Verbindung unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen in eine in gelblich-weissen Blättchen krystallisirende beständige Base über, welche in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich ist, ebenso in Benzol und bei 175 — 176° schmilzt. Diese Verbindung muss als N-Phenyl-*o*-oxybenzenyl- α - β -naphtylendiamin betrachtet werden.

	Gef. bei 100° getrocknet	Ber. für $C_{23}H_{16}N_2O$
C	82.2	82.14 pCt.
H	5.1	4.8 »
N	8.2	8.3 »

Das salzsaure Salz dieser Base ist in Wasser nur sehr wenig löslich, krystallisirt aber aus Alkohol in feinen, weissen Krystallnadeln.

	Gef. bei 100° getrocknet	Ber. für $C_{23}H_{16}N_2O \cdot HCl$
Cl	9.3	9.5 pCt.

Nitrobenzaldehyde und Phenyl-*o*-Naphtylendiamin. Bei der Einwirkung der 3 Nitrobenzaldehyde auf Phenyl-*o*-Naphtylendiamin werden dieselben Erscheinungen beobachtet, auch hierbei entstehen zunächst braune oder rothe Körper, welche durch häufiges Umkrystallisiren in hellgelbgefärbte Anhydrobasen übergehen.

Die aus *o*-Nitrobenzaldehyd entstehende Base N-Phenyl-*o*-Nitrobenzenyl- α - β -Naphtylendiamin krystallisirt aus Alkohol in citronengelben, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 242° . Die alkoholische Lösung zeigt eine schwache grüngelbe Fluoreszenz. Die Verbindung ist in Benzol leicht, in Alkohol ziemlich schwerlöslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{16}N_3O_2$
C	75.6	75.6 pCt.
H	4.5	4.1 »
N	11.8	11.5 »

Das Platinsalz bildet, aus heissem Alkohol krystallisirt, schöne goldgelbe Blättchen.

Gef. bei 100° getrocknet	Pt	17.0	Ber. für $(C_{23}H_{16}N_3O_2HCl)_2PtCl_4$	17.1 pCt.
--------------------------	----	------	--	-----------

Die analoge Verbindung aus *p*-Nitrobenzaldehyd bildet goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 238°. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol oder einem Gemisch beider.

Gef. bei 110° getrocknet	C	75.5	Ber. für $C_{23}H_{16}N_3O_2$	75.6 pCt.
	H	4.4		4.1 »
	N	11.6		11.5 »

Die Verbindung ist demnach *N*-Phenyl-*p*-Nitrobenzyl- α - β -Naphtylendiamin.

Auch die aus Metanitrobenzaldehyd entstehenden Körper wurden gewonnen. Das erste Condensationsproduct ist von rothbrauner Farbe. Dasselbe geht durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol in gelbe, tafelförmige Krystalle über vom Schmelzpunkte 209°.

Das *N*-Phenyl-*m*-Nitrobenzyl- α - β -Naphtylendiamin gab folgende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{16}N_3O_2$
C	75.5	75.6 pCt.
H	4.6	4.1 »
N	11.5	11.5 »

Das *N*-Phenylisopropylbenzyl- α - β -naphtylendiamin wurde schliesslich ebenfalls noch dargestellt, indem Cuminal mit der Base längere Zeit unter Zugabe von etwas Alkohol digerirt wurde. Die nach längerem Stehen abgeschiedene Krystallmasse von braunrother Farbe wurde mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt und dann in Form von sechsseitigen, zusammengehäuften Blättchen gewonnen. Die alkoholische Lösung zeigt schön-bläuliche Fluoreszenz. Die Substanz ist gegen Säuren beständig, schmilzt bei 136° und ist ziemlich leichtlöslich in Alkohol, Benzol und Aether.

Gef. bei 100° getrocknet	C	85.9	Ber. für $C_{26}H_{22}N_2$	86.1 pCt.
	H	6.3		6.0 »
	N	7.7		7.7 »

2. Ueber *p*-Tolyl- α - β -naphtylendiamin.

(Bearbeitet von E. Kübel.)

Als Ausgangsproduct zur Darstellung von *p*-Tolyl- α - β -naphtylendiamin diente Tolyl- β -naphtylamin. Um dieses Amin in das Azoderivat, Benzolazo- β -naphtyltolylamin überzuführen, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. 20 g Anilin wurden in bekannter Weise

mit der berechneten Menge Natriumnitrit in Diazobenzolchlorid übergeführt, die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und langsam unter gutem Umrühren zu einer noch etwa 40° C. warmen Lösung von 47 g *p*-Tolyl- β -naphtylamin in etwa 800 g Alkohol gegeben. Das Azoderivat scheidet sich sofort aus, es krystallisirt aus Eisessig in kleinen, intensiv rothen Nadeln.



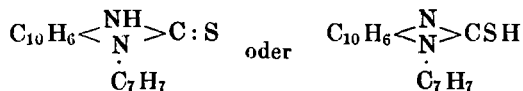
Benzolazo- β -naphtyltolylamin.

Die Reduction dieses Körpers wurde mit Zinnchlorür in Eisessig, der etwas mit Alkohol verdünnt wurde, vorgenommen. Nach der Entfärbung der Flüssigkeit wurde Wasser und Salzsäure zu gleichen Theilen zugesetzt, wobei sich das salzsaure Salz der Amidverbindung abscheidet.

Das in Wasser schwer lösliche salzsaure Diamin wurde, aus Eisessig umkrystallisirt, in gelb-grauen Nadeln erhalten. Die freie Base wurde aus dem salzsauren Salz mit Natronlauge gefällt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine weisse Krystallmasse, welche aus Alkohol oder Ligroin in Nadeln und Blättchen krystallisirte. In besonders schönen Krystallen wurde die Base aus Methylalkohol gewonnen. Durch den Einfluss des Lichtes färben sich die Krystalle leicht violett. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 128°.

Condensation mit Schwefelkohlenstoff.

Die Base wurde am Rückflusskühler mit Schwefelkohlenstoff gekocht; nach etwa vierstündigem Kochen schieden sich schon in der Hitze reichliche Mengen gelber Krystallnadeln aus. Die Ausbeute ist sehr gut. Das Product ist unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol. Es wurde aus Eisessig umkrystallisirt, aus dem es in prächtigen, schwach gelb gefärbten Nadeln ausfiel. In etwas verdünnter Natronlauge ist das Thioproduct in der Hitze löslich und scheidet beim Erkalten das Natronsalz in schönen glänzend weissen Blättchen ab. Dieses Salz ist sehr unbeständig. Es löst sich leicht in verdünntem Alkohol, doch gelingt es nicht, den Körper umzukrystallisiren, da er hierbei in seine Componenten zerfällt. Der Schmelzpunkt des Thioproductes liegt bei 307°. Der Analyse nach kommt ihm die Constitution zu

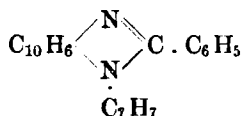


welch' letztere Formel der Bildung des Natriumsalzes mehr Rechnung trägt.

Ber. für C ₁₈ H ₁₄ N ₂ S		Gefunden
C	74.89	74.62 pCt.
H	4.82	5.21 »
N	9.65	9.80 »
S	11.03	10.76 »

Condensation mit Benzaldehyd.

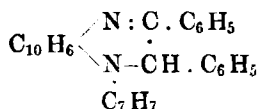
Wurden moleculare Mengen der Base und des Aldehyds unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so hinterließ eine zähe Masse, welche aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, in schönen Prismen von fast weisser Farbe erhalten wurde. Schmelzpunkt 155°. Der Körper löst sich leicht in Benzol, Ligroin und Aether, schwerer in Alkohol. Die Flüssigkeiten zeigten eine Fluorescenz, die an die des Petroleums erinnert. Wurde eine kleine Menge mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so war ein Geruch nach Benzaldehyd nicht wahrzunehmen: die sich anfangs bildende unbeständige Benzylidenverbindung war mithin durch Oxydation in die Anhydrobase übergegangen. Der Körper besitzt demnach die Constitution:



Ber. für C ₂₄ H ₁₈ N ₂		Gefunden
C	86.23	86.07 pCt.
H	5.38	5.72 »
N	8.38	8.31 »

Condensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd.

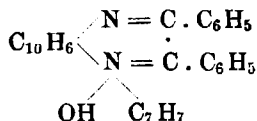
Moleculare Mengen der Base und des Aldehyds wurden in absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit gab sich eine Reaction zu erkennen, indem sich in der Flüssigkeit krystallinische Ausscheidungen zeigten. Nach Verdunsten des Alkohols hinterließ eine krystallinische Masse, welche aus einer grösseren Menge Alkohol umkrystallisirt, nach längerem Stehen in gelbbraunen, in Büscheln vereinigten Nadeln hervorkam. Die Ausbeute ist sehr gut. Der Körper schmilzt bei 197°, ist in Wasser völlig unlöslich, löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Ligroin. Um den Körper zur Analyse rein zu erhalten, wurde er noch mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt. Es hat



	Ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2$	Gefunden
C	87.73	87.67 pCt.
H	5.66	5.68 »
N	6.60	6.80 »

Dieses N-Tolyldiphenyldihydronaphtochinoxalin geht durch Oxydation mit Eisenchlorid in die entsprechende Azoniumbase über. Die Base wurde zu diesem Zweck in heissem Alkohol gelöst unter Zusatz von wenig Salzsäure und zu der siedenden dunkelrothen Lösung langsam wässrige Eisenchloridlösung gegeben. Die zuerst auftretende Braunfärbung geht bald in gelb über, und die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten das Eisensalz der Azoniumbase in Form metallglänzender, langer gelber Nadeln ab. Dieses Salz wird durch Alkali leicht zerlegt. Eisenhydroxyd scheidet sich ab und die neue Base kann mit Aether aufgenommen werden; dieselbe bleibt beim Abdestilliren des Aethers krystallinisch zurück und liess sich gut aus absolutem Alkohol umkrystallisiren, aus dem sie in gelb-grünen Prismen, welche im auffallenden Lichte fast grüne Farbe zeigten, hervorkam. Aus einer Mischung von Alkohol und Aether konnte der Körper in derben Krystallen gewonnen werden. Die Base wurde erst in Aether gelöst, dann Alkohol zugesetzt und langsam der Verdunstung überlassen. Die Lösungen in Aether und Benzol, in welchem die Base ziemlich leicht löslich, sowie die Lösungen in Ligroin und absolutem Alkohol, welche die Base schon schwerer aufnehmen, zeigen prachtvolle, gelbgrüne Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit dunkelrothvioletter Farbe, welche bei wenig Wasserzusatz hellroth und dann bei grösserer Verdünnung mit starker Fluorescenz rein gelb wird. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht eine gelbe Lösung, die selbst bei grosser Verdünnung mit Wasser noch eine gelbgrüne Fluorescenz zeigt.

Die Azoniumbase besitzt die Constitution:



β -Tolyldiphenyläthohydronaphtazoniumhydroxyd,

was auch die Analyse bestätigte.

Ber. für $C_{31}H_{24}N_2O$	Gefunden
C 84.54	84.45 pCt.
H 5.45	5.62 »
N 6.36	6.42 »

Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 194° . Die Ausbeute ist sehr gut.

Das Eisensalz der bereits erwähnten Azoniumbase ist löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol. Zu seiner Analyse wurde es bei 120° getrocknet, in Wasser gelöst und kochend mit überschüssigem Natriumcarbonat gefällt. Im Filtrat wurde das Chlor bestimmt, während der auf dem Filter zurückbleibende aus Ferrihydroxyd und Base bestehende Niederschlag gegläht und das entstandene Eisenoxyd gewogen wurde.

Ber. für $C_{31}H_{23}N_2Cl + FeCl_3$	Gefunden
Chl 22.88	22.52 pCt.
Fe 9.02	9.37 »

Das salzsaure Salz der Azoniumbase wurde in der Weise dargestellt, dass die Lösung der Base in absolutem Alkohol mit alkoholischer Salzsäure versetzt und die Flüssigkeit langsam mit Aether verdünnt wurde. Hierbei schied sich das salzsaure Salz in Form glänzender Nadeln ab. Dieses wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach längerem Stehen schied sich das Salz in breiten gelbglänzenden Täfelchen ab. Die Krystalle verlieren an der trocknen Luft ihren Glanz und werden matt.

Das Salz krystallisirt mit 1 Molekül Alkohol, was die Analyse bestätigte.

Ber. für $C_{31}H_{23}N_2Cl + 1 \text{ Mol. } C_2H_5OH$	Gefunden
C_2H_5OH 9.11	8.88 pCt.

Das salzsaure Salz ist in Wasser schwer löslich, jedoch nimmt die Löslichkeit zu bei Zusatz von wenig Alkohol. Bei der Chlorbestimmung fiel beim Ansäuern mit Salpetersäure das salpetersaure Salz der Azoniumbase als ein gelber, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus. Dieses wurde abfiltrirt und im Filtrat das Chlor bestimmt.

Ber. für $C_{31}H_{23}N_2Cl$	Gefunden
Cl 7.74	7.42 pCt.

Das bromwasserstoffsäure Salz wurde durch Ausfällen mit Aether der mit Bromwasserstoffsäure versetzten alkoholischen Lösung der Base erhalten. Das Salz schied sich hierbei in gelben, glänzenden Nadeln ab und wurde, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in gelben glänzenden Blättchen gewonnen.

Ber. für $C_{31}H_{23}N_2Br$	Gefunden
Br 15.90	15.51 pCt.

Das salpetersaure Salz, das bei der Analyse des salz- und bromwasserstoffsäuren Salzes erhalten wurde, fiel beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln aus. In Wasser ist es sehr schwer löslich, leicht in Alkohol.

Ber. für $C_{31}H_{23}N_3O_3$	Gefunden
N 8.66	8.70 pCt.

Das schwefelsaure Salz krystallisirte beim Ansäuern der alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure nach längerem Stehen in gelben Blättchen aus und zeigt nahezu dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das salzsaure Salz.

Condensation mit Benzil.

Nach den Untersuchungen von »Otto N. Witt«¹⁾ musste ein dem β -Tolyldiphenyläthohydrionaphtazoniumhydroxyd identischer Körper erhalten werden, wenn Benzil und Tolyl- β -naphtylendiamin aufeinander einwirken. Werden concentrirte alkoholische Lösungen molecularer Mengen beider Körper vermischt, so tritt ein Farbenwechsel ein und zwar färbt sich die anfangs gelbe Flüssigkeit braun. Nach Zusatz von etwas alkoholischer Salzsäure tritt eine gelb-braune Färbung ein. Die Flüssigkeit wurde so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe Eisenchlorid nicht mehr roth färbte. Hierauf wurde überschüssiges Ammoniak zugesetzt und das Reactionsproduct durch viel Wasser ausgefällt. Die Ausbeute ist quantitativ. Der schwefelgelbe Niederschlag wurde, nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, in gelben Prismen erhalten. Dieser Körper ist identisch mit der oben beschriebenen Azoniumbase, besitzt denselben Schmelzpunkt 194° , dieselben Löslichkeitsverhältnisse und Fluorescenz der Lösungen.

Wurde die alkoholische Lösung mit Salzsäure versetzt, so schieden Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Kaliumdichromat schwer lösliche Doppelsalze ab. Das Eisensalz krystallisirte in gelben, glänzenden, in Wasser löslichen Nadeln. Das Quecksilbersalz bildete kanariengelbe in Wasser und Alkohol unlösliche Schuppen. Das Platinsalz wurde, aus Eisessig umkrystallisirt, in gelbbraunen, glänzenden Blättchen erhalten.

Ber. für $2 C_{31}N_2H_{23}Cl + PtCl_4$	Gefunden
Pt 15.55	15.90 pCt.

Das Chromsalz war ein vollkommen unlöslicher, gelb-brauner, amorpher Niederschlag.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1183.

3. Ueber substituirte *o*-Phenylendiamine.

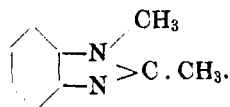
(Bearbeitet von M. Woldenberg.)

Einwirkung von Methylalkohol auf *o*-Phenylendiamin.

Salzsaures *o*-Phenylendiamin wurde mit der für 4 Moleküle berechneten Menge Methylalkohol 3 Stunden auf 180° im Rohr erhitzt. Der dunkelgrün gefärbte Rohrinhalt wurde mit Natronlauge versetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Um aus dem trüben, wässrigen Destillate das Reactionsproduct zu gewinnen, wurde dasselbe mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren hinterblieb ein dunkles, dickflüssiges Oel, welches nicht erstarrte. Von dem Versuche, das Product durch fractionirte Destillation zu reinigen, musste Abstand genommen werden, da eine in dieser Beziehung unternommene Probe keinen bestimmten Siedepunkt erkennen liess, sondern ein ziemlich gleichmässiges Steigen der Temperatur zu beobachten war.

Um nun aus dem, aller Wahrscheinlichkeit nach vorliegenden Gemenge der vier möglichen Substitutionsproducte das Tetramethyl-*o*-phenylendiamin zu isoliren, wurde die ganze Masse mit Essigsäureanhydrid eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Auf diese Weise war die Möglichkeit gegeben, dass die entstandenen Mono-, Di- und Trimethylproducte in die entsprechenden Acetylverbindungen übergeführt wurden, während das jedenfalls leichter flüchtige Tetrasubstitutionsproduct durch Destillation mit Wasserdampf von den übrigen getrennt werden konnte.

Die ganze Masse wurde nun mit verdünnter Natronlauge versetzt und Wasserdampf eingeleitet; es ging dabei ein gelbes Oel über, während aus der wässrigen Flüssigkeit beim Erkalten lange, feine Nadeln auskrystallisirten. Zur vollständigen Reinigung wurden dieselben in Wasser gelöst und die Lösung einige Zeit mit Thierkohle gekocht. Nachdem die Thierkohle abfiltrirt worden war, schieden sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten lange, seidenglänzende Nadeln aus. Dieselben schmolzen bei 112° und erwiesen sich bei der Analyse als das aus dem Monomethylphenylendiamin entstandene Methylphenylenäthenylamidin.



	Ber. für C ₉ H ₁₀ N ₂	Gefunden
C	73.97	73.67 pCt.
H	6.85	6.97 »
N	19.18	19.22 »

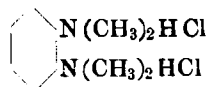
Das oben erwähnte, mit Wasserdampf übertriebene Oel wurde mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Aetzkali getrocknet. Nach dem Abdestilliren hinterblieb ein dunkelgelbes, dickflüssiges Oel, welches in einem Fractionskölbchen der Destillation unterworfen wurde und zum grössten Theil zwischen 200—230° überging. Nach mehrmaligem Fractioniren erhielt ich ein Oel, welches einen ziemlich konstanten Siedepunkt bei 215—218° zeigte. Dasselbe besitzt einen unangenehm fischartigen, an Dimethylanilin erinnernden Geruch. Leider war die Menge des auf diese Weise erhaltenen Productes eine so geringe, dass sie zu einer Untersuchung nicht ausreichte; in der That liegt aber, wie der weitere Verlauf der Arbeit zeigte, das erwartete Tetramethyl-*o*-phenylendiamin vor, zu dessen Darstellung jetzt der vor einiger Zeit von St. Niementowski¹⁾ angegebene Weg eingeschlagen wurde.

Zu diesem Zweck wurde *o*-Phenylendiamin mit Jodmethyl und etwa dem gleichen Volumen Holzgeist 10 Stunden im Rohr auf 180° erhitzt. Zur Entfernung des Methylalkohols dampfte ich den Rohrinhalt auf dem Wasserbade ein und erhielt auf diese Weise ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz; dasselbe wurde in Wasser gelöst, mit Alkali im Ueberschuss versetzt und das sich abscheidende Oel mit Wasserdampf übergetrieben. Das erhaltene Oel zeigte nach zweimaliger Fractionirung gleich dem vorhin erwähnten Product den Siedepunkt 215—218° bei 735 mm Druck und besass auch im Uebrigen dieselben Eigenschaften. Es ist ausserordentlich empfindlich gegen Luft und Licht und färbt sich infolgedessen bereits nach ganz kurzer Zeit unter theilweiser Zersetzung vollständig schwarz. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Natronlauge.

Wegen der grossen Unbeständigkeit der Base wurde das Chlorhydrat dargestellt, um dieses zur Analyse zu verwenden. Das

Salzsaure Tetramethyl-*o*-phenylendiamin

erhält man in kleinen, farblosen Prismen, wenn man zur Lösung der Base in Aether-Alkohol vorsichtig alkoholische Salzsäure fügt. Auch dieses Salz ist sehr empfindlich und färbt sich an der Luft sehr bald roth. Es ist in jedem Verhältniss in Wasser löslich, etwas weniger leicht in absolutem Alkohol. Schmelzpunkt 180°. Die Analyse deutet auf ein Dichlorhydrat gemäss der Formel:



¹⁾ Diese Berichte XX, 1886.

Ber. für $C_{16}H_{10}N_2(HCl)_2$		Gefunden
C	50.63	50.35 pCt.
H	7.59	8.00 >
N	11.82	11.95 >
Cl	29.96	29.71 >

Das

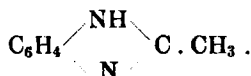
Platindoppelsalz

fällt aus der wässrigen Lösung des Salzes in derben, rothbraunen Krystallen aus, die der Analyse zufolge einen, folgender Formel entsprechenden Gehalt an Platin besitzen: $(C_{10}H_{16}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.32	26.44 pCt.

N-Methylphenylenäthénylamidin aus Phenylenäthénylamidin und Jodmethyl.

Um die bereits eingangs erwähnte, durch Acetylirung des Monomethyl-*o*-phenyldiamins erhaltene acetylirte Anhydrobase in grösserer Menge zu erhalten, versuchte ich die Darstellung derselben durch Methylierung des nach den Angaben von Ladenburg¹⁾ gewonnenen Phenylenäthénylamidins.



Dasselbe wurde zu diesem Zwecke mit der für 1 Molekül berechneten Menge Jodmethyl längere Zeit im Rohr auf 100° erhitzt. Zur Gewinnung des Reactionsproductes übersättigte ich den Rohrinhalt mit Alkali und nahm das dabei ausgeschiedene Oel mit Aether auf. Ich erhielt ein dunkles Oel, welches beim Fractioniren grösstentheils bei 290° überging und in der Vorlage zu sternförmig gruppirten Nadeln erstarrte. Das wiederholt aus Wasser umkrystallisirte Product zeigt denselben Schmelzpunkt 112° und ist auch im Uebrigen identisch mit dem oben erwähnten Methylphenylenäthénylamidin.

In Aetheralkohol gelöst liefert diese Anhydrobase auf vorsichtigen Zusatz von alkoholischer Salzsäure ein sehr schön krystallisirendes Salz, welches ausserordentlich leicht löslich in Wasser ist. Die wasserhellen, klaren Krystalle sind gut ausgebildet und besitzen starkes Lichtbrechungsvermögen.

Versetzt man die heisse, wässrige Lösung dieses Salzes mit Platinchloridlösung, so fällt das Platindoppelsalz in schönen, braunen Nadeln aus, die der Analyse gemäss folgende Zusammensetzung haben: $(C_9H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$

	Berechnet	Gefunden
Pl	27.67	27.54 pCt.

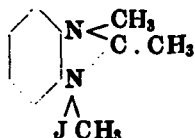
¹⁾ Diese Berichte VIII, 677.

Mit Goldchlorid erhält man in gleicher Weise ein Golddoppelsalz, das sich sofort in glänzenden, goldfarbigen Nadelchen ausscheidet.

Ber. für $C_9H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Geunden
Au 40.41	40.44 pCt.

Einwirkung von Jodmethyl auf Methylphenylenäthylenamidin.

Beim längeren Erhitzen von molecularen Mengen der methylirten Anhydrobase und Jodmethyl im Rohr auf 100° bildete sich ein neuer Körper, der nach dem Erkalten des Rohres in grossen Prismen krystallisirt war. Dieselben zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 254° und erwiesen sich als das Jodmethylat des Methylphenylenäthylenamidins



Ber. für $C_{10}H_{13}N_2J$	Geunden
J 44.10	43.81 pCt.

Monomethyl-*o*-phenyldiamin.

Die vor einiger Zeit von O. Fischer und M. Busch¹⁾ angegebene Darstellungsmethode des genannten Diamins wurde insofern modificirt, als das Methylirungsproduct des *o*-Nitrilanilins nicht durch Behandeln mit salpetriger Säure gereinigt, sondern der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen wurde, und zwar erhielt ich so in guter Ausbeute das Methylnitranilin als ein gelbes Oel. Dasselbe wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, die farblose Reductionsflüssigkeit mit Alkali übersättigt und Wasserdampf eingeleitet. Es geht dabei nur das gewünschte Monomethyl-*o*-phenyldiamin über, während das etwa nebenher aus nicht methylirtem Nitranilin entstandene *o*-Phenyldiamin mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Das übergehende farblose Oel, welches sich am Licht sehr schnell färbt, zeigte nach wiederholtem Fractioniren einen constanten Siedepunkt bei 245 bis 248° C. bei 736 mm Druck. Wie bereits bemerkt, färbt sich das Oel ausserordentlich schnell dunkel und wird nach ganz kurzer Zeit selbst in dunklen, wohl verschlossenen Flaschen vollständig schwarz. Die Ausbeute ist nicht sehr gut. Zur Analyse wurde das in Alkohol verhältnissmässig schwer lösliche Chlorhydrat verwandt, welches aus

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2682.

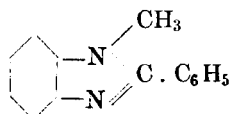
genanntem Lösungsmittel nach mehrmaligem Umkrystallisiren in gut ausgebildeten, rhombischen Krystallen erhalten wird. Auch dieses Salz ist noch ziemlich empfindlich gegen Luft und Licht. Schmelzpunkt 191°. Der Analyse zufolge liegt das Dichlorhydrat vor:

Ber. für $C_7H_{10}N_2 \cdot (HCl)_2$		Gefunden
C	43.08	42.86 pCt.
H	6.15	6.47 »
N	14.36	14.58 »
Cl	36.41	36.02 »

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert die Base das bereits oben beschriebene Aethenylmethylphenylenamidin.

Einwirkung von Aldehyden auf Methyl-*o*-phenyldiamin.

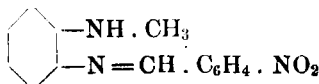
1. Die Base wurde mit einem geringen Ueberschuss an Benzaldehyd unter Zugabe von etwas Alkohol auf dem Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt. Das Reactionsproduct ist ein dickflüssiges Oel, welches sich leicht in Alkohol löst und aus dieser Lösung bei vorsichtiger Zugabe von Wasser nach längerem Stehen in feinen Kryställchen ausfällt, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren vollkommen farblos sind. Schmelzpunkt 170—171°. Die Beständigkeit der Verbindung beim Kochen mit Säuren lässt auf eine Anhydroverbindung mit ringförmiger Atomverketzung schließen:



was auch durch die Analyse bestätigt wurde:

Ber. für $C_{14}H_{13}N_2$		Gefunden
C	80.77	80.60 pCt.
H	5.77	5.89 »

2. Das nach dem gleichen Verfahren wie beim Benzaldehyd dargestellte Condensationsproduct mit *o*-Nitrobenzaldehyd krystallisirt aus Aether in gelben glänzenden Blättchen, die bei 144° schmelzen. Der Körper spaltet sich beim Kochen mit Säuren in seine Componenten, es hat sich also im vorliegenden Falle die entsprechende Benzylidenverbindung gebildet und ergab auch die Analyse Zahlen, die der Verbindung



entsprechen.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_3O_2$	Gefunden:
C 65.88	65.83 pCt.
H 5.10	5.21 »

3. Salicylaldehyd liefert ein in gelben Krystallen ausfallendes Product, das sich ebenfalls mit Säuren spalten lässt und demgemäss die entsprechende Benzylidenverbindung ist. Schmelzpunkt 110—111°.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden
C 74.35	74.14 pCt.
H 6.10	6.33 »

Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Substanz schliesslich vollständig farblos, der Schmelzpunkt war auf 164 bis 165° gestiegen, und der Körper liess sich beim Kochen mit Säuren nicht mehr spalten. Die Benzylidenverbindung hat sich also oxydirt und ist in die entsprechende Anhydrobase übergegangen, was auch die Analyse bestätigte.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$	Gefunden
C 75.00	74.84 pCt.
H 5.36	5.60 »

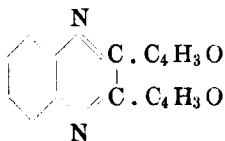
Bei der Oxydation des Methylphenylendiamins mit Eisenchlorid erhält man ein in metallisch glänzenden, dunkelrothen Nadeln krystallisirendes Salz, welches den bei der Oxydation von 1.3.4-Toluyldiamin und *o*-Amidoditolyamin entstehenden Producten¹⁾ zu entsprechen scheint. Die nähere Untersuchung dieses Körpers bleibt vorbehalten.

4. Einwirkung von Furoïn auf *o*-Diamine.

(Bearbeitet von Hinderikus Büsscher.)

Einwirkung von Furoïn auf *o*-Phenylendiamin.

Gleiche Moleküle Furoïn und *o*-Phenylendiamin wurden im Rohr ca. 4 Stunden auf 150° erhitzt und die Schmelze nach dem Erkalten des Rohres in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schieden sich nach einiger Zeit schwach gelb gefärbte Nadeln ab, die bei 134° schmelzen und sich leicht in Benzol, Aether und Chloroform, sehr schwer in Ligroïn lösen. Die Lösungen der Schmelze, namentlich die in Aether und Benzol zeigen violettblaue Fluoreszenz, welche jedoch bei wiederholtem Umkrystallisiren des neuen Productes bedeutend abnimmt. Der Analyse zufolge ist der neue Körper das Difurylchinoxalin



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3800.

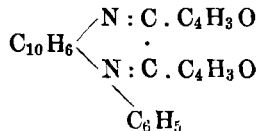
und nicht, wie erwartet wurde, das Difuryldihydrochinoxalin, welches letzteres den Fluorescenzerscheinungen nach zu urtheilen, sich ebenfalls, aber nur in geringer Menge gebildet hat.

Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C 73.3	73.2 pCt.
H 3.8	4.1 »
N 10.6	10.56 »

Der Versuch, die Oxydation des Dihydroproductes durch Füllen des Rohres mit Kohlensäure zu verhindern, führte zu keinem besseren Ergebniss.

Furoïn und α - β -Naphtylendiamin.

Die beiden Körper wurden in derselben Weise, wie beim Phenylendiamin angegeben, zur Einwirkung auf einander gebracht mit der Abänderung, dass die Temperatur bis auf 200° gesteigert wurde. Das aus Alkohol in goldgelben, bei 147° schmelzenden Nadeln erhaltene Product erwies sich ebenfalls als das aus dem intermediär gebildeten Dihydronaphtochinoxalin durch Oxydation entstandene



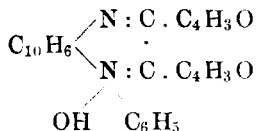
Difurylnaphtochinoxalin. Aus der prächtig grünblauen Fluorescenz der Lösung der Schmelze zu schliessen, hat sich auch hier in der That das Dihydroproduct gebildet, jedoch in so geringer Menge, dass es nicht isolirt werden konnte. Das vergleichshalber aus Furil und Naphtylendiamin dargestellte Chinoxalin zeigte in allen seinen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem oben beschriebenen Product.

Ber. für $C_{20}H_{12}N_2O_2$	Gefunden
C 76.6	76.9 pCt.
H 3.94	3.8 »

Furoïn und 1, 3, 4-Toluylendiamin.

Auch dieses Diamin reagierte mit dem genannten Ketonalkohol in der Weise, dass nicht das zu erwartende Dihydrotoluchinoxalin, sondern durch gleichzeitig eintretende Oxydation das Difuryltoluchinoxalin resultirte. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 176° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn und zeigen diese Lösungen grüngelbe Fluorescenz, die wohl dem in geringer Beimengung vorhandenen Dihydroproduct zuzuschreiben sein dürfte.

sirt. Diese Base, die der Analyse gemäss die erwartete Azoniumbase repräsentirt, löst sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, schwer dagegen in Ligroin und schmilzt bei 160°. Ihr kommt folgende Konstitution zu:



Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C 76.84	76.74 pCt.
H 4.4	4.82 „

Furoin und *p*-Tolylnaphtylendiamin.

Dieses *p*-Tolylnaphtylendiamin wurde in bekannter Weise aus β -Tolylnaphtylamin gewonnen, durch Condensation desselben mit Diazobenzolchlorid und Reduction des gebildeten Azofarbstoffes mit Zinnchlorür und Eisessig. Der genannte Azofarbstoff, das Benzolazo- β -tolylnaphtylamin, bildet aus Eisessig umkrystallisirt, glänzende, intensiv dunkelrothe Blättchen, die bei 156° schmelzen.

Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3$	Gefunden
N 12.46	12.56 pCt.

Bei der Reduction des Farbstoffes fällt, nachdem die Flüssigkeit nahezu farblos geworden, auf Zusatz von conc. Salzsäure das salzsaure Salz des Tolylnaphtylendiamins in schwach gefärbten Nadeln aus. Die Base ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich; aus Ligroin krystallisirt sie in glänzenden, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, Schmp. 146—147°. Sie nimmt bei längerem Liegen an der Luft eine röthliche Farbe an.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$	Gefunden
N 11.29	11.24 pCt.

Das in gleicher Weise wie beim Phenylnaphtylendiamin aus Furoin dargestellte Dihydrochinoxalin, zeigt gleich dem Phenylderivat in Lösungen, namentlich Benzol und Aether, prächtige, grüngelbe Fluorescenz. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 186° liegt. Die alkoholischen Lösungen der Salze sind intensiv dunkelroth gefärbt. Eine Kohlenstoffwasserstoffbestimmung ergab Zahlen, die dem erwarteten *N*-Tolyldifurylnaphtodihydrochinoxalin entsprechen.

Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C 80.19	79.92 pCt.
H 4.95	5.26 „