

$C_{40}H_{26}N_8O_{16}$, und ist am wahrscheinlichsten aufzufassen als eine chinhydronähnliche Verbindung von 1 Molekül Dihydrochinoxalin-Dicarbonsäure mit 3 Molekülen Chinoxalin-Dicarbonsäure. Zu bemerken ist noch, dass die besprochene Verbindung sich gegen 170° unter Gasentwicklung zersetzt. Sie ist, wie schon aus dem eben angeführten Titrirungsversuch hervorgeht, eine starke Säure; ihre gelbe Lösung in Natroulauge wird beim längeren Erwärmen an der Luft zu Dicarbonsäure oxydirt, dagegen ist die Lösung des Natronsalzes bei Gegenwart von überschüssiger Soda in der Kälte beständig.

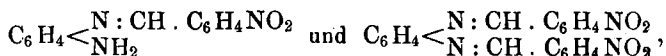
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf, Universitäts-Laboratorium.

412. O. Hinsberg und Fr. Funcke: Ueber die Aldehydin-reaction.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. M. Freund.)

Der Eine von uns zeigte vor einigen Jahren, dass bei der Einwirkung einwerthiger Aldehyde auf aromatische Orthodiamine Phenylamidine oder alkylirte Phenylamidine (nach Ladenburg Aldehydine¹⁾) entstehen. Wir haben die damals ausgesprochenen Gesetzmässigkeiten durch einige weitere Versuche auf ihre allgemeine Giltigkeit geprüft und geben im Folgenden die erhaltenen Resultate. Als bemerkenswerth mag hier schon hervorgehoben werden, dass es uns gelungen ist, die Einwirkung einiger Aldehyde auf *o*-Phenylendiamin in ihrer ersten Phase festzuhalten. Wir erhielten aus *p*-Nitrobenzaldehyd und *o*-Phenylendiamin zunächst die beiden dem Benzyl-dianilin entsprechenden Substanzen:



welche sich bei Gegenwart schwacher Säuren leicht in die Derivate des Phenylamidins umwandeln.

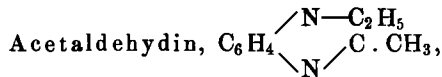
Acetaldehyd und *o*-Phenylendiamin.

10 g *o*-Phenylendiamin werden in verdünnter Essigsäure gelöst und mit 9 g Acetaldehyd versetzt. Die Flüssigkeit wird sodann auf dem Wasserbade eingeengt und mit Kalilauge übersättigt. Das sich

¹⁾ Ich habe damals (diese Berichte 20, 1586) vorgeschlagen, die Bezeichnung Aldehydine fallen zu lassen, da keine neue Körperklasse damit bezeichnet wird. Es scheint mir nun doch zweckmässig, den kurzen und bequemen Namen so lange beizubehalten, bis die Nomenclatur der Stickstoffringe endgiltig geregelt ist.

Hinsberg.

hierbei abscheidende Basengemenge ist in Aether zum grössten Theil löslich; es bleibt nur wenig einer braun gefärbten öligen Flüssigkeit ungelöst zurück. Der in Aether lösliche Theil wird zunächst in das schwer lösliche Jodhydrat verwandelt; aus diesem stellt man das Nitrat her und macht aus letzterem die reine Base mit Alkali frei. Einfacher noch gelangt man zum Ziele, wenn man den im Aether löslichen Theil einige Male im Vacuum fractionirt. Man erhält so das



als farbloses Oel¹⁾ vom ungefähren Siedepunkt 257° bei 60 mm Druck. Die Base färbt sich beim längeren Stehen an der Luft roth. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gegen Reductionsmittel ist sie, wie alle Anhydrobasen, äusserst beständig.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}N_2$.

Procente: C 75.0, H 7.5, N 17.5.

Gef. » » 74.60, » 7.83, » 17.73.

Jodhydrat, $C_{10}H_{12}N_2 \cdot HJ + H_2O$. Bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 159 $\frac{1}{2}$ —160°. Schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Das Krystallwasser entweicht bei 110°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_2J + H_2O$.

Procente: J 41.50, H_2O 5.88.

Gef. » » 41.85, » 6.20.

Nitrat, $C_{10}H_{12}N_2 \cdot HNO_3$. Das Salz krystallisirt aus Wasser oder Alkohol, von welchen beiden Lösungsmitteln es leicht aufgenommen wird, in farblosen Nadeln. Die Krystalle enthalten, über Schwefelsäure getrocknet, kein Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_3$.

Procente: N 18.83.

Gef. » » 18.91.

Wir haben zur Controlle das Acetaldehydin noch nach einer zweiten Methode, nämlich durch Erhitzen von Monoäthylorthophenylen-diamin mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 170°, hergestellt. Auch hier erhielten wir eine ölige Base, welche beim Behandeln mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in ein schwer lösliches Jodhydrat überging. Dieses Jodhydrat ist nach Schmelzpunkt (gefunden 159—160°), Löslichkeit und Zusammensetzung identisch mit dem Jodhydrat der aus Acetaldehyd und *o*-Phenyldiamin gewonnenen Base. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 110° getrocknet.

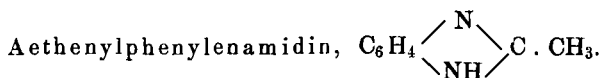
¹⁾ Zuweilen zeigte die Base, auch die aus den reinen Salzen dargestellte, Anfänge von Krystallisation. Die Krystalle schmolzen bei 102°. Vielleicht ist die von uns untersuchte Substanz noch ein Gemisch von zwei Isomeren, von denen das eine fest, das andere flüssig ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{13}N_2J$.

Procente: J 44.1.

Gef. » » 43.9.

Die von Hempel beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 178° , welcher der Autor ebenfalls die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N-C_2H_5 \\ \diagdown N=C \cdot CH_3 \end{matrix}$ zuschreibt¹⁾, haben wir bei unseren Versuchen nicht beobachtet.



Der in Aether unlösliche ölige Theil des Reactionsproductes aus *o*-Phenylendiamin und Acetaldehyd wird behufs Reinigung in das gut krystallisirende Tartrat verwandelt. Dieses krystallisirt man öfter aus wenig heissem Wasser oder aus Alkohol um und setzt schliesslich die Base mit Kalilauge in Freiheit. Die aus Wasser krystallisirte Base zeigte den Schmelzpunkt 175° (uncorr.) und alle für die Anhydrobasen charakteristischen Eigenschaften. Die reine Base ist im Gegensatz zu der unreinen vollkommen in Aether löslich.

Analyse: Ber. für $C_8H_8N_2$.

Procente: N 21.21.

Gef. » » 21.02.

Propylaldehyd und *o*-Phenylendiamin.

Die beiden Verbindungen vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter essigsaurer Lösung. Bei der Verarbeitung des Reactionsproductes zeigt es sich, dass auch hier ein kleiner Theil desselben in Aether unlöslich ist. Der in Aether lösliche Theil besteht fast ganz aus Propylaldehydin, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N=C_3H_7 \\ \diagdown N \end{matrix} C \cdot C_2H_5$. Man

erhält die Base nach wiederholter Destillation im Vacuum als hellgelbes Oel von stechend bitterem Geschmack. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Solventien. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure tritt keine Reduction ein.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2$.

Procente: C 76.59, H 8.51, N 14.89.

Gef. » » 76.64, » 8.65, » 14.86.

Jodhydrat, $C_{12}H_{16}N_2 \cdot JH + H_2O$. Das Salz krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. $128-129^{\circ}$. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. Das Krystallwasser entweicht bei 100° .

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 39, 200.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}N_2J + H_2O$.

Procente J 38.01, H_2O 5.39.

Gef. » » 38.39, » 5.43.

Propenylphenylenamidin, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup N \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{array} = C \cdot C_2H_5$.

Die nicht alkylirte Anhydrobase bleibt auch hier, zum Theil wenigstens in dem in Aether unlöslichen Antheil des Reactionsproductes aus Propylaldehyd und *o*-Phenylendiamin zurück. Sie kann durch Umwandlung in das Tartrat und wiederholtes Umkrystallisiren des letzteren leicht rein erhalten werden und zeigt dann den Schmelzpunkt 177—178°. Die freie Base ist etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_2$.

Procente: N 19.18.

Gef. » » 19.31.

Die aus *o*-Phenylendiamin durch Erhitzen desselben mit Propionsäure auf 170° gewonnene Base zeigt denselben Schmelzpunkt und dieselben Eigenschaften wie der aus Propylaldehyd dargestellte Körper; Wundt¹⁾ und E. Smith geben den Schmelzpunkt der Substanz etwas niedriger (168—169°) an.

p-Nitrobenzaldehyd und *o*-Phenylendiamin.

Nitrobenzyliden-*o*-phenylendiamin, $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup N: CHC_6H_4NO_2-p \\ \diagdown NH_2-o \end{array}$

Wird erhalten, wenn man gleiche Moleküle von *o*-Phenylendiamin und *p*-Nitrobenzaldehyd in kalter alkoholischer Lösung zusammenbringt. Die Verbindung krystallisirt aus Chloroform in rothen, metallglänzenden Blättchen, welche unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Toluol sind. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen tritt gegen 134° theilweises Schmelzen ein; bei dieser Temperatur zersetzt sich die Substanz jedoch anscheinend, denn der nicht geschmolzene Theil sintert allmählich zusammen und wird erst gegen 180° vollständig flüssig. Verdünnte Salzsäure wirkt in der Wärme zersetzend auf die Substanz ein, dabei wird viel *o*-Phenylendiamin regenerirt. Nitrobenzylidenphenylendiamin verbindet sich mit einem zweiten Molekül Benzaldehyd oder *p*-Nitrobenzaldehyd, dabei entstehen schön krystallisirte Verbindungen, von denen noch weiter die Rede sein wird. Beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge entsteht ein Benzolsulfoinderivat, welches sich in verdünnter Natronlauge mit rother Farbe auflöst. Auch mit salpetriger Säure tritt eine Reaction ein, welche jedoch noch nicht näher studirt ist. Das Verhalten des Nitrobenzylidenphenylendiamins gegen

¹⁾ Wundt, diese Berichte 11, 829; Smith, Amer. Chem. Journ. 6, 127.

verdünnte Salzsäure, Benzolsulfochlorid und Benzaldehyd beweist zur Genüge, dass eine freie Amidogruppe vorhanden ist.

Analyse: Ber. Procente: C 64.73, H 4.56, N 17.42.

Gef. » » 64.51, » 4.92, » 17.11.

Dinitrodibenzyliden-*o*-phenylendiamin,

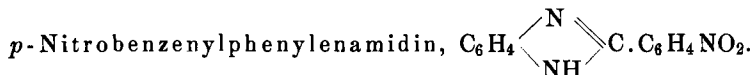


Bildet sich in quantitativer Ausbeute, wenn *o*-Phenylendiamin mit überschüssigem *p*-Nitrobenzaldehyd (1 Mol. auf 2 Mol.) oder wenn *p*-Nitrobenzylidenphenylendiamin mit einem zweiten Molekül *p*-Nitroaldehyd, am besten in kalter alkoholischer Lösung, zusammengebracht wird. Die Verbindung krystallisiert aus Chloroform in hellgelben Nadeln vom Schmp. 222°; sie ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol. Beim Erwärmen mit verdünnter Mineralsäure tritt Hydrolyse unter Bildung von *o*-Phenylendiamin ein; diese leichte Spaltbarkeit ist bezeichnend für die Constitution der Verbindung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$.

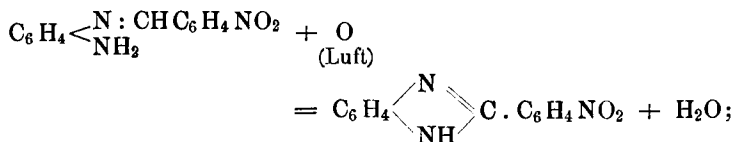
Procente: C 64.17, H 3.74, N 14.97.

Gef. » » 64.41, » 4.00, » 14.56.

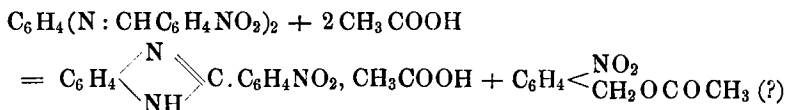


Wir haben diese Verbindung auf drei Wegen erhalten, nämlich:

1. beim anhaltenden 10stündigen Kochen einer alkoholischen Lösung von Mononitrobenzylidenphenylendiamin;
2. beim kurzen Erwärmen derselben Verbindung mit Eisessig, wobei zunächst das schwer lösliche Acetat der Anhydrobase entsteht:



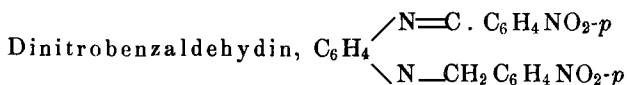
3. beim Kochen des Dinitrodibenzyliden-*o*-phenylendiamins mit Eisessig; hierbei entsteht als zweites Product die Aldehydinbase:



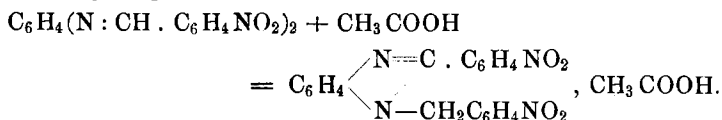
Die auf die eine oder andere Weise hergestellte Anhydrobase krystallisiert aus Alkohol in hellgelben langgestreckten Prismen, Nitrobenzol in kurzen sechsseitigen Säulen vom Schmp. 322°. Die

Verbindung ist kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Alkohol und heissem Nitrobenzol. Das Chlorhydrat wird beim Auflösen in Salzsäure als weisses, schwer lösliches Krystallmehl erhalten; auch das Acetat ist in Wasser schwer löslich; es krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in hellgelben Nadeln, welche über 300° schmelzen. Die Anhydrobase ist, der Theorie entsprechend, gegen Säuren und Alkalien vollkommen beständig.

Analyse: Ber. Procente: C 65.27, H 3.76, N 17.57.
 Gef. » » 65.92, 65.36, 65.45, » 4.24, 4.04, 3.90, » 17.28.



Die Substanz entsteht, wie schon eben erwähnt wurde, neben der nicht alkylirten Anhydrobase beim Erwärmen des Dinitrodibenzylidenphenylendiamins mit Eisessig, und zwar bildet sie das Hauptproduct der Umlagerung:



Behufs Isolirung der Base werden die nach dem Behandeln der Dibenzylidenverbindung mit Eisessig auskrystallisirenden Acetate mit verdünntem Ammoniak erwärmt. Hierbei scheiden sich die freien Basen — Anhydrobase und alkylirte Anhydrobase — ab, welche man in gewöhnlichem Alkohol auflöst. Fügt man zu der warmen alkoholischen Lösung vorsichtig einige Tropfen Wasser, so trübt sich die Flüssigkeit und alsbald krystallisirt nahezu reine Aldehydinbase in Nadeln aus, welche durch weiteres Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein erhalten werden. Das vorhandene Nitrobenzenylphenylenamidin bleibt in der alkoholischen Mutterlauge und wird durch Eindampfen derselben gewonnen.

Der Schmelzpunkt der Aldehydinbase liegt bei 212.5°; sie ist schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, in Nitrobenzol wird sie leicht aufgelöst und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in schiefen sechsseitigen Platten von schwach gelber Farbe. Das Chlorhydrat und das Acetat sind schwer löslich in Wasser und überschüssiger Säure.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$.

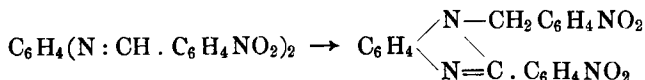
Procente: C 64.17, H 3.74.

Gef. » » 64.40, » 4.15.

Wir bemerken noch, dass nach einigen vorläufigen Versuchen *m*-Nitrobenzaldehyd beim Zusammenbringen mit Orthodiaminen in neutraler Lösung, ganz analog der isomeren Paraverbindung reagirt;

nur sind die entstehenden Benzylidenverbindungen anscheinend leichter umlagerbar wie in der Parareihe.

In beiden Fällen übt offenbar die stark negative NO_2 -Gruppe eine Anziehung auf das Wasserstoffatom der CH -Gruppe aus, wodurch die Wanderung desselben erschwert wird.



Auch der Traubenzucker bildet mit *o*-Toluyldiamin in neutraler Lösung ein Condensationsproduct dieser Art¹⁾; vielleicht üben hier die Hydroxylgruppen einen stabilisirenden Einfluss auf das labile H-Atom aus.

Wir halten es jedoch nicht für ausgeschlossen, dass auch andere nicht mit negativen Gruppen beladene Aldehyde beständige Zwischenstufen vom Typus des Benzilidenanilins bilden und zwar dann, wenn man die Condensation mit dem Orthodiamin in neutraler Lösung, nicht, wie dies bisher fast immer geschehen, in saurer Lösung, vornimmt.

Versuche in dieser Richtung behalten wir uns vor.

Genf, Universitäts-Laboratorium.

413. Alfred Werner und H. Buss: Ueber Benzhydroxim-säurechlorid.

(Eingegangen am 18. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Gelegentlich einer Untersuchung über Nitrolsäuren, die den Zweck verfolgte, diese Körperklasse eingehender zu untersuchen, um im gegebenen Falle durch die Oximidogruppe bedingte Stereoisomere scharf charakterisiren zu können, versuchten wir auch Phenylnitrolsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{NO}_2$, darzustellen.

Die Versuche, sie auf analogem Wege zu erhalten, wie die fetten Nitrolsäuren, d. h. ausgehend von Phenylnitromethan schlugen deshalb fehl, weil es weder uns, noch den mit der Herstellung beauftragten Fabriken gelang, Phenylnitromethan nach den in der Literatur sich vorfindenden Angaben²⁾ zu erhalten.

Da es somit nicht gelang, in der Methylgruppe des Toluols primär die Nitrogruppe und nachher die Oximidogruppe einzuführen, ver-

¹⁾ Hinsberg, diese Berichte 20, 495.

²⁾ Diese Berichte 18, 1251.