

könnte man mir entgegen, dass ich bisher nur für das »Drüsenpepton«, nämlich dasjenige »Antipepton«, das man durch Selbstverdauung des Pankreas erhält, diesen Nachweis geführt habe. Er lässt sich jedoch auch für das »Fibrinantipepton« ohne sonderliche Schwierigkeit erbringen. Setzt man nämlich gewaschenes, nicht coagulirtes Fibrin mit dem gleichen oder höheren Gewicht einer kräftig verdauenden, frischen, fein gehackten Pankreasdrüse zur Verdauung an, so ist häufig bereits nach 48 Stdn. die Biuretreaction bis auf Spuren verschwunden. Damit ist natürlich der Beweis erbracht, dass auch dem Fibrin, genau wie den Eiweisskörpern des Pankreas eine »Antigruppe« im Sinne Kühne's fehlt, dasselbe kann daher auch kein »Antipepton« liefern.

Aus dieser Darlegung ergibt sich, dass die von Siegfried in seiner Arbeit vorgebrachten Gründe nicht genügen, um die in meinen früheren Publicationen ausgesprochenen Ansichten über das »Antipepton« zu beseitigen.

### 573. A. Eibner und Frz. Peltzer: Ueber neue stereomere sog. Schiff'sche Basen.

[Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 22. November.)

Im Winter 1893 fand der Eine von uns durch Anwendung einer neuen Methode zur Darstellung der Anhydroverbindungen aus primären aromatischen Aminen und aliphatischen Aldehyden eine dem festen Aethylidenanilin von Fr. Eckstein<sup>1)</sup> isomere, krystallisirte Verbindung<sup>2)</sup>, welche der von W. von Miller und J. Plöchl ausgesprochenen Ansicht, dass bei derartigen Anilverbindungen Stereo-merie auftreten könne<sup>3)</sup>, die experimentelle Stütze verlieh.

In Verfolgung dieses Fundes wurden Versuche angestellt, um weitere Paare von stereomeren Schiff'schen Basen der bezeichneten Klasse zu erhalten. Bei der ausserordentlichen Verschiedenheit der aliphatischen Aldehyde unter einander durfte man kaum erwarten, durch Anwendung eines Homologen des Acetaldehydes zum Ziele zu gelangen; konnte doch L. Sender<sup>4)</sup> schon bei Anwendung von Propionaldehyd keine stereomeren Basen erhalten. Es wurde daher der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2029.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1299.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1236.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 2033.

Acetaldehyd beibehalten und als Base das *o*-To in gewählt. Der diesbezügliche, noch im Winter 1893 unternommene Versuch zeigte bald, dass die Anwendung dieser Base die bisherigen Erscheinungen nicht unwesentlich änderte. Nach Zusatz der molekularen Menge Acetaldehyd zu einer wässrigen Lösung von *o*-Toluidin erhielt man ein Oel, dessen Krystallisationsfähigkeit weit geringer als diejenige des aus Anilin erhaltenen war. Das *o*-Toluidin verursacht also offenbar eine Verzögerung des Vorganges der Polymerisation der monomolekularen Anhydroverbindung. Es wurde daher durch Erwärmen der wässrigen Lösung der Base vor Zugabe des Aldehydes auf circa 60° eine Beschleunigung dieser Reaction zu erzielen versucht, eine Anordnung, die sich in der Folge zur raschen Darstellung der krystallisirten Schiff'schen Basen der erwähnten Art als geeignet erwies. Die Gewinnung von stereomeren Verbindungen aber war auf diesem Wege kaum zu erwarten, und es wurde zunächst nur die Darstellung eines krystallisirten Reactionsproductes angestrebt. Ein solches konnte nun in der That auf die erwähnte Weise in beträchtlicher Menge erhalten werden und stellte ein weisses, vollkommen luftbeständiges, aus kleinen Prismen und Tafeln vom Schmp. 116° bestehendes Pulver dar. Diese Verbindung erwies sich als secundäre Base.

Andere, nebenbei begonnene Arbeiten verhinderten damals die weitere Fortführung dieser Untersuchung. Im Sommersemester 1898 nahm der Eine von uns mit Hrn. stud. Frz. Peltzer dieselbe wieder auf, und wir sind nun in der Lage, über die Existenz eines zweiten Paares von stereomeren Verbindungen vom Typus der krystallisirten Aethylidenaniline berichten zu können.

#### 1. Secundäres Aethyliden-*o*-Toluidin vom Schmp. 116°.

Wir fanden zunächst, dass das oben genannte Aethyliden-*o*-Toluidin vom Schmp. 116° nicht nur in der Wärme entsteht, sondern, wenn auch nach viel längerer Zeit als das feste Aethylidenanilin vom Schmp. 126°, sich bildet, wenn man wässrige Lösungen von *o*-Toluidin und Acetaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt.

Es entsteht hierbei nach circa 24 Stdn. als erstes krystallisirtes Product das später zu erwähnende, niedrig schmelzende Aethyliden-*o*-Toluidin. Lässt man circa 3 Wochen unter zeitweiligem Durchschütteln stehen, so verwandelt sich dieses fast vollständig in das bei 116° schmelzende Isomere. Will man rascher zu diesem gelangen, so schüttelt man die Mischung circa 48 Stdn. lang in der Maschine. Nach öfterem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wird der Schmp. 116° erreicht.

Diese und die ihr isomere Verbindung zeigen in viel höherem Grade als die beiden Aethylidenaniline die Eigenschaft, mit rasch

verdunstenden Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform, Benzol, Toluol und Petroläther, übersättigte Lösungen zu bilden, aus welchem schön krystallisirende Producte nicht zu erhalten sind.

Die Base vom Schmp. 116° ist in den erwähnten Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers leicht, in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur schwer, in der Hitze mässig leicht löslich. Zur Erzielung grösserer Krystalle eignen sich nur verdünnte alkoholische, oder alkoholisch-ätherische Lösungen. Man erhält auf diese Weise derbe Aggregate kurzer, dicker, lanzenspitzenähnlicher, glasglänzender Prismen, oder aus verdünnteren Lösungen grosse, mässig dicke Platten und Tafeln von nebenstehender Form, die nach einer gütigen Mittheilung des Hrn. Professors W. Muthmann eine Auslöschung von 32° zeigen.



Die Ausbeute an hochschmelzender Base beträgt circa 28 pCt. der Ausgangsmaterialien.

0.2953 g Sbst.: 0.8791 g CO<sub>2</sub>, 0.2209 g H<sub>2</sub>O. — 0.2533 g Sbst.: 0.7539 g CO<sub>2</sub>, 0.1892 g H<sub>2</sub>O. — 0.1845 g Sbst.: 17.5 ccm N (18°, 724 mm). — 0.2001 g Sbst.: 20.1 ccm N (25°, 715 mm).

(C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>x</sub>. Ber. C 81.20, H 8.27, N 10.52.

Gef. » 81.19, 81.18, » 8.31, 8.30, » 10.55, 10.50.

Molekulargewichtsbestimmung durch Messung der Siedepunkterhöhung in Benzollösung.

0.3301 g Sbst.: 24.8 g Benzol (Siedeconstante: 26.1). Mittel der Siedepunkterhöhung: 0.126.

(C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>2</sub>. Ber. M 266. Gef. M 275.

Die Verbindung ist demnach bimolekular.

Charakteristik des Aethyliden-*o*-toluidins vom Schmp. 116° und Nachweis seiner secundären Natur.

Der Eine von uns zeigte<sup>1)</sup>, dass das Aethylidenanilin von Eckstein im Gegensatze zu den tertiären Schiff'schen Basen beständige Salze mit Mineralsäuren zu bilden vermag. Das Gleiche ist hier der Fall. Reibt man fein gepulverte Base vom Schmp. 116° mit Wasser zu einem Brei an, giebt tropfenweise concentrirte Salzsäure zu und rührt um, bis sich die Base gelöst hat, so fällt nach dem Filtriren beim Kratzen mit dem Glasstabe das salzsaure Salz als weisses, krystallinisches Pulver aus. Durch Absaugen und Waschen mit Aether wurde es rein erhalten. Im Vacuumexsiccator über Aetzkalk bleibt es unverändert.

0.2587 g Sbst.: 0.2184 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 20.94. Gef. Cl 20.88.

<sup>1)</sup> A. Eibner, diese Berichte 29, 2977.

Es liegt also das Salz einer zweisäurigen Base vor.

Die Herstellung des Nitrates erfolgte in ähnlicher Weise. Es ist in Wasser noch schwerer löslich als das salzsaure Salz und fällt in prächtigen, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 155° aus.

0.1327 g Sbst.: 17.4 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{18}H_{24}N_4O_6$ . Ber. N 14.23. Gef. N 14.23.

#### Versuche zur Acetylierung der Base.

Es wurde mehrfach beobachtet, dass bei Behandlung Schiff'scher Basen vom Typus des Aethylidenanilins von Eckstein mit Essigsäureanhydrid Chinoldisurung, neben Spaltung des Moleküls unter Bildung von acetylierten Anilinen oder nicht krystallisirenden Producten, stattfand. Aehnliches war bei der vorliegenden Verbindung der Fall. Zweistündiges Kochen mit dem Anhydride führt zum Acetyl-*o*-toluidin vom Schmp. 110°. Ein gleiches Resultat lieferten die Methoden von Deninger<sup>1)</sup> und Pawlewsky<sup>2)</sup>. Dagegen wurde durch zweitägiges Stehen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit erhalten, die durch Schütteln mit Wasser eine hellgelbe, krümelige Masse abschied. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen und Behandeln mit Petroläther wurde dieselbe hart, blättrig, rein weiss und besass den Schmp. 155°. Da sie beim Versuche des Umkrystallisirens stets verschmierte, wurde sie im beschriebenen Zustande analysirt.

0.1272 g Sbst.: 10 ccm N (26°, 720 mm).

$C_{22}H_{26}N_2O_2$ . Ber. N 8.00. Gef. N 8.20.

Die Analyse deutet darauf hin, dass zwei Acetylgruppen in das Molekül der Base vom Schmp. 116° eingetreten sind, ist jedoch bei der fraglichen Reinheit des Productes nicht beweisend.

#### Dinitrosoproduct des Aethyliden-*o*-toluidins vom Schmp. 116°.

Die Einführung von Nitrosogruppen in secundäre Schiff'sche Basen wurde zum ersten Male in exacter Weise von dem Einen von uns durchgeführt und in diesen Berichten<sup>3)</sup> beschrieben. Diese Art der Darstellung, wobei sehr verdünnte salzsaure Lösungen der Basen unter Eiskühlung mit Nitrit versetzt werden, dürfte die unerwünschte Bildung von Nitronitrosoverbindungen, wie sie von Königs und Hoffmann<sup>4)</sup>, dann von Möller<sup>5)</sup>, ferner von Ferratini<sup>6)</sup> und neuerdings von Stoermer<sup>7)</sup> erhalten wurden, ausschliessen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1322.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 661.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2977.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 16, 730.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 242, 314.

<sup>6)</sup> Gazz. chim. 23 [2], 112, 122, 421.

<sup>7)</sup> Diese Berichte 31, 2523.

20 g Base in fein gepulvertem Zustande mit Wasser zu einem Brei angerieben, werden durch Zugabe von 2 Mol. Salzsäure (1:1) in Lösung gebracht, sodann in 2 L Eiswasser gegossen, mit noch 2 Mol. Salzsäure versetzt und dann langsam unter Umrühren 2 Mol. Nitrit zugegeben. Es fällt sofort ein gelblich-weisser Niederschlag aus, der, mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen, unter Volumveränderung gelb und hart wird, sodass er leicht vom Filter entfernt werden kann. Nach dem Trocknen auf Thontellern erhält man die Verbindung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, derben, wetzsteinförmigen Krystallen von bernsteingelber Farbe und dem Schmp. 155°. Sie ist in allen gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln leicht löslich und giebt bei gewöhnlicher Temperatur die Liebermann'sche Reaction sehr exact.

0.1436 g Sbst.: 0.3501 g CO<sub>2</sub>, 0.0803 g H<sub>2</sub>O. — 0.2116 g Sbst.: 0.5168 g CO<sub>2</sub>, 0.1184 g H<sub>2</sub>O. — 0.1126 g Sbst.: 17.4 ccm N (17°, 726 mm). — 0.1531 g Sbst.: 23.7 ccm N (17°, 727 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.66, H 6.17, N 17.28.  
Gef. » 66.49, 66.62, » 6.21, 6.22, » 17.12, 17.22.

Dieses Nitrosoprodukt enthält also zweimal die Gruppe NO.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wird es, analog den Nitrosoprodukten der beiden Aethylidenaniline, in Tetrahydro-*o*-toluchinaldin und *p*-Toluyldiamin gespalten. Die erhaltene, vom Zinn befreite, salzsaure Lösung der beiden Basen giebt mit Eisenchlorid ein grünes Indamin. Die Anwesenheit des *p*-Diamins wurde durch Violetfärbung der Lösung des gereinigten salzsauren Salzes mit Eisenchlorid, sowie durch die Bildung eines Lauth'schen Violets nachgewiesen.

#### Benzoylproduct.

Nach der Methode von Schotten-Baumann wurde ein in Aether unlösliches, in kochendem Benzol und Alkohol sehr schwer lösliches Product vom Schmp. 230° erhalten. Es bildet ein weisses, aus sehr kleinen, atlasglänzenden Blättchen bestehendes Pulver.

0.1238 g Sbst.: 0.3676 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O. — 0.2120 g Sbst.: 0.6297 g CO<sub>2</sub>, 0.1234 g H<sub>2</sub>O. — 0.0832 g Sbst.: 6 ccm N (25°, 716 mm). — 0.1133 g Sbst.: 8.2 ccm N (28°, 716 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 81.08, H 7.03, N 7.57.  
Gef. » 80.98, 81.01, » 6.85, 6.83, » 7.58, 7.55.

Die Analysen beweisen, dass der Körper vom Schmp. 230° ein Monobenzoylproduct ist. Da, wie oben gezeigt, in das Molekül des Aethyliden-*o*-toluidins vom Schmp. 116° zwei Nitrosogruppen eintreten vermögen, so war es uns von Interesse, zu ermitteln, ob sich das Monobenzoylproduct nitrosiren lassen würde. Dies ist in der That der Fall.

Löst man das Benzoylproduct in viel Alkohol in der Hitze und setzt nach dem Erkalten Salzsäure zu, so kann man mit Wasser weitgehend verdünnen, ohne dass Trübung eintritt. Setzt man zu dieser Lösung Nitrit, so scheidet sich bald ein flockiger, gelber Niederschlag ab. Er bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp.  $190^{\circ}$  und zeigte die Liebermann'sche Reaction in der Kälte sehr schön.

0.1372 g Sbst.: 0.3779 g  $\text{CO}_2$ , 0.0775 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2127 g Sbst.: 0.5853 g  $\text{CO}_2$ , 0.1204 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1008 g Sbst.: 10.1 ccm N ( $29^{\circ}$ , 722 mm). — 0.1412 g Sbst.: 14 ccm N ( $22^{\circ}$ , 728 mm).

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 75.18, H 6.26, N 10.52.  
Gef. » 75.09, 75.05, » 6.27, 6.29, » 10.62, 10.62.

Es hatte sich also ein Nitrosoderivat des Benzoylproductes der secundären Base gebildet.

Das Aethyliden-*o*-toluidin vom Schmp.  $116^{\circ}$  kann, ohne stärkere Zersetzung zu erleiden, destillirt werden, verhält sich also hierin wie das Aethylidenanilin von Eckstein vom Schmp.  $126^{\circ}$ . Es lässt sich wie dieses durch Natrium und Amylalkohol nicht reduciren.

## 2. Secundäres, krystallisirtes Aethyliden-*o*-Toluidin vom Schmp. $90-92^{\circ}$ .

Während durch Zusammenbringen wässriger Lösungen von Anilin und Acetaldehyd schon nach ca. 24 Stunden sich ein Gemisch von ca. 2 Theilen hoch schmelzenden und 1 Theil niedrig schmelzenden Aethylidenanilins gebildet hat, erhält man unter den gleichen Versuchsbedingungen bei Anwendung von *o*-Toluidin und Acetaldehyd in derselben Zeit fast ausschliesslich nur das niedrig schmelzende Aethyliden-*o*-Toluidin. Dieses ist also weniger leicht umwandelbar als das labile Aethylidenanilin vom Schmp.  $85^{\circ}$ . Es geht aber, wie oben erwähnt, durch mehrwöchentliches Stehen in der wässrigen Flüssigkeit von selbst in die hochschmelzende Verbindung über. Löst man das auf die angedeutete Weise nach 24 Stunden erhaltene Oel nach dem Abgiessen des Wassers in möglichst wenig warmem Alkohol, so erhält man nach wenigen Minuten ein feinkrystallinisches, schneeweisses, zwischen  $85^{\circ}$  und  $93^{\circ}$  schmelzendes Rohproduct. Die Reinigung desselben erfolgt durch fractionirte Krystallisation aus möglichst wenig heissem Alkohol von 96 pCt.

Da die reine, niedrig schmelzende Base in diesem Mittel auffallender Weise merklich schwerer löslich ist, als die hoch schmelzende, so bleiben die aus Letzterer bestehenden geringen Verunreinigungen in den Mutterlaugen zurück. Die niedrig schmelzende Verbindung fällt bei richtig geleiteter Operation in wenigen Minuten in Form von

kugeligen Aggregaten aus. Die erste Krystallisation schmilzt gewöhnlich bei  $93^{\circ}$  unter Hinterlassung eines Kernes von hoch schmelzendem Aethyliden-*o*-Toluidin. Nach 5-maligem Umkrystallisiren schmilzt die Base constant zwischen  $90$ — $92^{\circ}$  zu einer klaren Flüssigkeit.

Das Aethyliden-*o*-Toluidin vom Schmp.  $90$ — $92^{\circ}$  krystallisirt in selbst bei stärkster Vergrößerung, nur sehr klein erscheinenden, dünnen, kurzen Nadelchen oder rhombenförmigen Gebilden, die selten vereinzelt, meist zu Drusen oder Kugeln verwachsen erscheinen und wegen ihrer Kleinheit eine genauere krystallographische Untersuchung nicht ermöglichen.

Diese niedrig schmelzende Base ist, wie schon erwähnt, in Alkohol und auch in Aether in der Kälte merklich schwerer löslich als die hoch schmelzende. Sie theilt ferner die Eigenschaft des labilen Aethylidenanilins, aus Lösungen in Benzol, Aether, Chloroform in Syrupform zurückzubleiben und sodann erst durch Anreiben mit Alkohol wieder zu krystallisiren und ist auch sonst in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften diesem Aethylidenanilin sehr ähnlich. Das trockne Pulver wird u. A. wie bei diesem durch Reiben elektrisch.

Zur Analyse diente ein fünfmal aus Alkohol umkrystallisirtes Product.

0.2435 g Sbst.: 0.7253 g  $\text{CO}_2$ , 0.1822 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2533 g Sbst.: 0.7543 g  $\text{CO}_2$ , 0.1889 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1063 g Sbst.: 10.6 ccm N ( $20^{\circ}$ , 728 mm). — 0.2327 g Sbst.: 22.8 ccm N ( $20^{\circ}$ , 712 mm).

$(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N})_x$ . Ber. C 81.20, H 8.27, N 10.52.  
Gef. » 81.24, 81.22. » 8.31, 8.29, » 10.97, 10.63.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

0.3451 g Sbst. in 24.8 g Benzol; Mittel der Schmelzpunkterhöhung 0.138.

$(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N})_2$ . Ber. M 266. Gef. M 263.1.

Die Base vom Schmp.  $90$ — $92^{\circ}$  ist also ein Isomeres der Base vom Schmp.  $116^{\circ}$ .

Charakteristik der Base vom Schmp.  $90$ — $92^{\circ}$ .

Die Base ist in verdünnter, wie auch in concentrirter Salzsäure sehr leicht löslich; es konnte daher ein krystallisirtes, salzsaures Salz eben so wenig erhalten werden wie beim Aethylidenanilin vom Schmp.  $85^{\circ}$ . Leicht erhält man dagegen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 das in Wasser schwerer lösliche Nitrat als weisses, aus sehr kleinen Prismen bestehendes Pulver.

0.1227 g Sbst.: 16.2 ccm N ( $20^{\circ}$ , 718 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{O}_6$ . Ber. N 14.28. Gef. N 14.31.

Die Versuche zur Acetylrung der Base führten zu keinem krystallisirten Körper, dagegen gelang die

## Benzoylirung

Nach der Methode von Schotten-Baumann wurden zwei Producte erhalten: Das Benzoylproduct der Base vom Schmp. 116°, welches bei 230° schmilzt, in geringer Ausbeute, dann als Hauptproduct ein im Filtrate von Ersterem befindlicher, leichter löslicher Körper, der aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 179° krystallisirt. Diese letztere Verbindung ergab folgende Zahlen:

0.1563 g Sbst.: 0.4636 g CO<sub>2</sub>, 0.0957 g H<sub>2</sub>O. — 0.2212 g Sbst.: 0.6586 g CO<sub>2</sub>, 0.1357 g H<sub>2</sub>O. — 0.1870 g Sbst.: 13.4 ccm N (24°, 728 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 81.08, H 7.03, N 7.57.  
Gef. » 80.89, 81.21, » 6.81, 6.82, » 7.66.

Dieses Benzoylderivat ist also isomer mit dem oben erwähnten vom Schmp. 230°.

Es war also bei der Benzoylirung ein Theil der niedrig schmelzenden in die hoch schmelzende Base übergegangen. Verhältnisse, welche denen bei der Benzoylirung des niedrig schmelzenden Aethylidenanilins beobachteten analog sind.

Das Benzoylproduct vom Schmp. 179° lässt sich nitrosiren.

Dinitrosoproduct des Aethyliden-*o*-Toluidins vom Schmp. 90—92°.

Zur Darstellung desselben, welche nach der bei Base 116° angegebenen Vorschrift geschieht, muss rasch operirt werden, da der entstehende Körper im rohen Zustande unbeständiger zu sein scheint, als das Nitrosoproduct der hoch schmelzenden Base. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung in derben, rein gelben, kugelligen, aus Nadeln bestehenden Aggregaten vom Schmp. 130°. Dieses Nitrosoproduct ist in Alkohol schwerer löslich als das der hoch schmelzenden Base und zeigt die Liebermann'sche Reaction bei gewöhnlicher Temperatur sehr schön.

0.1354 g Sbst.: 0.3305 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g H<sub>2</sub>O. — 0.2242 g Sbst.: 0.5464 g CO<sub>2</sub>, 0.1248 g H<sub>2</sub>O. — 0.1716 g Sbst.: 23.4 ccm N (25°, 712 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 66.66, H 6.17, N 17.28.  
Gef. » 66.57, 66.47, » 6.24, 6.19, » 17.29.

Bei der Reduction des Dinitrosoproductes der labilen Base erhielten wir, wie erwartet, ebenfalls *p*-Phenylendiamin neben Tetrahydro-*o*-Toluchinaldin, wie bei aerygenen des Nitrosoderivatees der stabilen Base.

Das Aethyliden-*o*-Toluidin vom Schmp. 92° wird, wie das labile Aethylidenanilin vom Schmp. 85°, beim Destilliren zersetzt unter Bildung von *o*-Toluchinaldin. Das aus demselben dargestellte Derivat krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 166°.



0.2521 g Sbst.: 0.6568 g CO<sub>2</sub>, 0.0964 g H<sub>2</sub>O. — 0.1291 g Sbst.: 20.4 ccm N (25°, 718 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 60.35, H 4.14, N 16.56.  
Gef. » 60.20, » 4.25, » 16.67.

Aus dem Destillate der labilen Base krystallisirte nach mehreren Wochen eine kleine Menge derber Prismen vom Schmp. 116°; die niedrig schmelzende Base war demnach beim Destilliren zum geringen Theile in die hoch schmelzende übergegangen.

Bei der Behandlung mit Amylalkohol und Natrium bleibt die Base vom Schmp. 92° ebenso wie das niedrig schmelzende Aethylidenanilin vollkommen unverändert.

#### Umwandlung der niedrig schmelzenden in die hoch schmelzende Base.

Wenn beide Verbindungen im Verhältniss der Stereoemerie zu einander standen, so müsste sich Erstere in die Letztere verwandeln lassen. Die Uebergänge bei der Benzoylirung und beim Destilliren sind bereits erwähnt. Weitere Umwandlungen vollziehen sich:

1. Beim 4-stündigen Erhitzen im Rohr auf 120—125°.

Aus dem dunklen, nach Chinaldinbase riechenden Oele wurden durch Zugabe von etwas Alkohol nach 3 Tagen schön ausgebildete Krystalle der Base vom Schmp. 116° in geringer Menge erhalten.

2. Durch Behandlung der ätherischen Lösung der Base mit Jod in der Wärme.

Diese zur Umwandlung von stereomeren Verbindungen vielfach verwendete Methode<sup>1)</sup> lieferte die besten Resultate. Eine ätherische Lösung der Base wurde mit einem Körnchen Jod 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und dann 24 Stdn. stehen gelassen. Nach Entfernung des Jodes durch einige Tropfen Aetzkali und Verdunsten des Aethers wurden durch Anrühren der Masse mit Alkohol derbe Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 116° lag.

Durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser bleibt die Base vom Schmp. 92° im Gegensatze zum niedrig schmelzenden Aethylidenanilin unverändert. Auch 4-tägiges Kochen mit Alkohol verändert sie nur zum geringsten Theil in die hoch schmelzende Verbindung. Daraus ergibt sich eine gewisse Beständigkeit gegenüber neutralen Mitteln zur Umwandlung. Gegen saure Agentien ist die Base dagegen empfindlicher als das Anilinderivat.

Es gelang nicht, durch Behandlung der trocknen, ätherischen Lösung mit Salzsäuregas, die hoch schmelzende Verbindung zu er-

<sup>1)</sup> H. Klinger, diese Berichte 10, 1877; K. Anschütz, ebenda 12, 2283; E. Baumann und E. Fromm, ebenda 24, 1419.

halten. Die ganze Menge der Base war in das Chinaldinderivat übergegangen.

Bei der Condensation von *o*-Toluidin mit Acetaldehyd in essigsaurer und salzsaurer Lösung konnte nur das hoch schmelzende Isomere erhalten werden.

Die beschriebenen beiden Aethyliden-*o*-Toluidine dürfen auf Grund ihrer Reactionen als stereomere Verbindungen angesehen werden und sind, wie schon hervorgehoben, Analoga der beiden krystallisirten Aethylidenaniline. Die bei ihrer Bildung beobachteten Vorgänge lassen mehr als früher hoffen, dass noch weitere Paare solcher stereomerer Basen gefunden werden können. Versuche zu diesem Zwecke sollen unternommen werden.

Das Studium dieser stereomeren Verbindungen und besonders die Eigenschaften ihrer Nitrosoproducte brachten den Einen von uns zu der Anschauung, dass die Stereomerie dieser Körperklasse nicht auf dem Vorhandensein einer Kohlenstickstoff-Doppelbindung beruhen dürfte. Die betreffenden experimentellen Untersuchungen sind in Gemeinschaft mit Hrn. stud. G. von Balicki ausgeführt und werden in nicht allzu ferner Zeit an dieser Stelle veröffentlicht werden.

#### Berichtigungen.

Jahrgang 33, Heft 15, S. 2806, Z. 18 v. o. lies: »159°« statt »192°«.

» 33, » 16, » 2969, » 20 v. o. lies: »70« statt »7«.

» 33, » 16, » 2970, » 11 v. o. ist einzuschalten: »welche bei 208° schmelzen«.