

Die so erhaltenen Krystalle (1.4 g) werden mit verdünntem Ammoniak in der Kälte zersetzt. Die gelb gefärbte, freie Base wird mit Alkohol aufgenommen. Dann filtrirt man von dem abgeschiedenen Zinnhydroxyd ab und fällt die alkoholische Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser. Man erhält so das Mesoanthramin in schönen, gelben Blättchen, welche sehr unscharf nach vorheriger theilweiser Zersetzung schmelzen und sich in fast allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht lösen. Die alkoholische Lösung ist gelb mit grüner Fluorescenz.

Zur genauen Identificirung wurde die Base in ihre Monoacetylverbindung übergeführt. Hierzu übergiesst man die Base mit wenig Essigsäureanhydrid. Sie geht leicht in der Kälte in Lösung; nach wenigen Augenblicken schon scheidet sich die Monoacetylverbindung aus. Diese ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel bei 273—274°. Schwach grünlich gefärbte Nadeln, welche sich in Alkohol mit prachtvoll blauer Fluorescenz lösen.

$C_{16}H_{13}NO$ . Ber. C 81.70, H 5.53, N 5.69.  
Gef. » 81.10, » 5.67, » 6.20.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

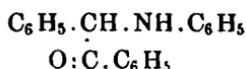
#### 594. A. Eibner und Fr. A. Senf: Ueber eine Anlagerungsreaction bei Nitrilen.

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

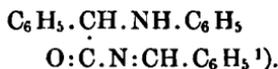
(Eingegangen am 10. December.)

W. von Miller und J. Plöchl haben bekanntlich die Kenntniss der sog. Schiff'schen Basen, der Anhydroproducte aus aromatischen Aminen und Aldehyden, durch zahlreiche Untersuchungen gefördert und kamen zu dem Schlusse, dass die diesen Verbindungen charakteristische Gruppe  $>C:N$ . in weitem Umfange die Reactionen des Aldehydradicales zeigt. Sie erwarteten daher u. A. auch, dass aromatische Anhydroverbindungen dieser Art, wie Benzylidenanilin u. s. w., bei der Behandlung mit Cyankalium in alkoholischer Lösung die Benzoinreaction zeigen würden. Das Experiment lehrte jedoch, dass Benzylidenanilin in diesem Falle nicht mit Benzaldehyd verglichen werden kann. Die Benzoinreaction selbst trat nicht ein. Es wur-

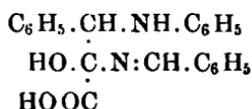
den zwar geringe Mengen eines partiellen Benzoïns von der Formel



erhalten, die Hauptreaction jedoch verlief in anderem Sinne und lieferte zwei isomere Säureamide, welchen von Miller und Plöchl folgende Constitution beilegte:



Im weiteren Verlaufe der Reaction wurde sodann eine durch Anlagerung von Blausäure an das Säureamid und nachfolgende Verseifung entstanden gedachte Säure von der Form:



aufgefunden.

Die hier erwähnten substituirtten Säureamide wurden später von den genannten Forschern, nachdem sie die Rolle des Cyankaliums bei der Reaction erkannt hatten, durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die Anlagerungsproducte von Blausäure an die Schiff'schen Basen bei Gegenwart von alkoholischem Kali dargestellt:



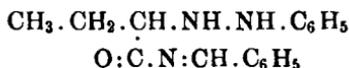
Diese letztere Reaction scheint nun, da sie in der Folge auch bei den entsprechenden Derivaten aliphatischer Aldehyde eintrat, mit der Benzoïnreaction in der That wenig gemein zu haben und sich vielmehr als eine complicirtere Umlagerungsreaction der Nitrilgruppe darzustellen.

Der Eine von uns nahm daher an, dass die Bildung jener Amide sich von selbst, also ohne das von von Miller und Plöchl stets angewandte und für die Benzoïnreaction typische Cyankali oder Alkali vollziehen könne. Dies ist, wie wir vor 2 Jahren feststellten, bei dem Nitrile des Propylidenphenylhydrazons in der That der Fall.

Von Hrn. Prof. W. von Miller mit dem Studium dieses Körpers betraut, erhielt Hr. Senf durch die bisher übliche Behandlung dieses Hydrazones mit Cyankalium in alkoholischer Lösung nach nicht geringem Aufwand von Zeit und Mühe einen aus Petroläther

<sup>1</sup> Diese Berichte 29 [1896], 1729—1741.

in rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper vom Schmp. 123°, welcher das substituirte Säureamid



darstellt.

0.2814 g Sbst.: 0.7451 g CO<sub>2</sub>, 0.1785 g H<sub>2</sub>O. — 0.2591 g Sbst.: 0.6896 g CO<sub>2</sub>, 0.1667 g H<sub>2</sub>O. — 0.1592 g Sbst.: 22.1 ccm N (22°, 720 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 72.60, H 6.76, N 14.99.

Gef. » 72.22, 72.59, » 7.05, 7.15, » 15.10.

Nicht leichter gewinnt man diesen Körper durch Behandeln des Nitriles des Propylidenphenylhydrazons vom Schmp. 42° mit Benzaldehyd und alkoholischem Kali. Löst man dagegen das eben genannte Nitril in Alkohol und setzt 1 Mol. Benzaldehyd ohne weiteres Condensationsmittel zu, so scheiden sich innerhalb 24 Stunden von selbst prachtvolle, wasserhelle, rhombische Krystalle des oben genannten Amides vom Schmp. 123° ab. Die Ausbeute ist sehr gut.

Da sich also die Richtigkeit der obigen Vermuthung bestätigte, beabsichtigt der Eine von uns Beiden, nachdem Hr. Senf durch inzwischen erfolgte Anstellung an der weiteren Mitarbeiterschaft verhindert ist, die Grenzen dieser Anlagerungsreaction bei Nitrilen von Hydrazonen zu ermitteln, sowie auch entsprechende Versuche mit denen der Anilverbindungen und bei einfacheren Nitrilen anzustellen.

### 595. Paul Cohn: Ueber *o, o*-Dichlorbenzidin.

(Eingegangen am 26. November.)

Das Benzidin hat als Muttersubstanz des ersten substantiven Baumwollfarbstoffes (des Congo-Roth) besondere technische Bedeutung erlangt. Von den möglichen symmetrischen Chlorderivaten des Benzidins ist die *m*-Chlordiamidodiphenylbase (Schmp. 163°) durch Laubenheimer<sup>1)</sup> und Schultz<sup>2)</sup> bereits bekannt.

Ueber das Orthoderivat findet sich ausser in der Patentliteratur keinerlei Angabe vor. Dagegen ist in dem D. R.-P. 94410<sup>3)</sup>, sowie im Zusatz-Patente 97101 ein Dichlorbenzidin beschrieben, das auch von verschiedenen Firmen als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen benutzt wurde. Zu nennen wäre hier das Toluylenroth (1896)<sup>4)</sup> der Firma C. Oehler in Offenbach, durch Kuppeln von Dichlorbenzidin mit 2 Molekülen 2-Naphtylamin-3.6-di-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 1623.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 464.

<sup>3)</sup> P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation 4, 73.

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 1900, 904.