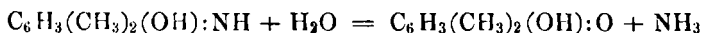


erhielten wir neue Mengen desselben nebst Ammoniak, als die Flüssigkeit alkalisirt und in diesem Zustand einige Stunden sich selbst überlassen wurde. Dies deutet darauf hin, dass in der sauren Lösung nach erschöpfender Aetherextraction noch Dimethylimidochinol zurückgeblieben war, welches unter der Einwirkung der Lauge allmählich im Sinne der Gleichung



hydrolytisch zerfiel. In einem besonderen Fall versetzten wir die schwefelsaure Flüssigkeit, welcher nach 14-stündigem Stehen sämtliches Dimethylchinol entzogen war, mit Natronlauge und unterwarfen sie unmittelbar darauf der fractionirten Ausätherung; die allerletzten, sicherlich xylidinfreien Auszüge hinterliessen ein dickes Oel, das höchst wahrscheinlich Dimethylimidochinol enthielt, denn es verwandelte sich beim Erwärmen mit Wasser — sogar schon bei längerem Liegen an feuchter Luft — unter Ammoniakentwicklung in prächtig krystallisirtes Dimethylchinolhydrat vom Schmp. 53—54°. Eine zur Orientirung ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab wenig mehr als die Hälfte des theoretischen Werthes (5.5 statt 10.22 pCt. N); vermuthlich lag ein Gemisch von Imidoxylochinol und Xylochinol vor.

Zürich. Anal.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

613. A. Eibner und Georg Purucker:

Ueberführung von Anilverbindungen des Isovaleraldehyds in die entsprechenden, alkylsubstituirten, A. W. Hofmann'schen Aethylenbasen.

[Vorläufige Mittheil. aus d. organ.-chem. Labor. d. techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 17. December.)

Die Reduction der Gruppe .C:N gehört, wie bekannt, nicht zu den glatten Reactionen. So geht die Ueberführung der Nitrile in Amine nach Mendius¹⁾, wie A. W. Hofmann²⁾ gezeigt hat, nicht ohne Nebenreactionen von statten. Aehnliches wurde später bei den Versuchen, die Azomethingruppe im Hydrobenzamid, Benzylidenanilin u. s. w. nach der Ladenburg'schen Methode zu reduciren, von O. Fischer³⁾ und dessen Schülern beobachtet, und in neuester Zeit

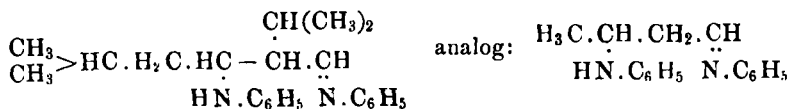
¹⁾ Ann. d. Chem. 121, 129.

²⁾ Diese Berichte 15, 762; vergl. auch F. Krafft und A. Moyer, diese Berichte 22, 812.

³⁾ Ann. d. Chem. 241, 328; diese Berichte 19, 748; 20, 641 R.

begegnete Curtius¹⁾ Schwierigkeiten bei der Reduction des Benzalhydrazins. Im Jahre 1892 beobachtete der Eine von uns²⁾, dass das dimolekulare, tertiäre Anhydrovaleraldehydanilin von E. von Lippmann und Strecker³⁾ — nicht unähnlich dem Hydrobenzamid — nur bei der Reduction mit Amylalkohol und Natrium glatt gespalten und in Isoamylanilin verwandelt wird, während bei Anwendung von absolutem Aethylalkohol und Natrium der Hauptsache nach, ohne dass Spaltung der bimolekularen Base eintritt, ein bisecundäres Reductionsproduct erhalten wurde, dessen Zusammensetzung durch die Formel $(C_6H_5 \cdot CH \cdot N < \underset{H}{C} H_5)_2$ ausgedrückt wurde; die Constitution desselben war damals nicht aufgeklärt worden. Im Wintersemester 1899/1900 nahm der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. stud. G. Purucker diese Arbeit wieder auf, um die erwähnte Lücke nunmehr auszufüllen.

Bei der Reduction des krystallisirten, bimolekularen und tertiären Isovaleraldehydanilins mit Aethylalkohol und Natrium erhält man, wie erwähnt, jene bimolekulare, reducirte Base als Hauptproduct, neben geringen Mengen von Isoamylanilin, Anilin und Amylalkohol, die durch Wasserdampf entfernt werden können. Die freie Base stellt ein zwischen 300—318° übergehendes, farbloses, lichtbrechendes, sehr dickes Oel von schwach schierlingartigem Geruche dar, dass bis jetzt nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sie lieferte ein schön krystallisirtes Diacetyl- und ein Monobenzoyl-Product, welches sich nitrosiren liess, sowie ein hellgelbe Nadeln bildendes Dinitrosamin. Die Schwerlöslichkeit des salzauren Salzes dieser Base in Alkohol und Wasser, sowie ihre grosse Beständigkeit deuteten zunächst darauf hin, dass dieselbe keine sogen. Schiff'sche Base mehr sein könne. Man konnte nun annehmen, dass bei dem erwähnten Reductionsverfahren die ursprüngliche, bitertiäre Anhydrobase sich zunächst in 2 Mol. einfacher Schiff'scher Base spalten und diese Letzteren dann durch Aldolcondensation, wie sie bei der Bildung des krystallisirten Aethylidenanilins stattfindet, zusammenträten und so zunächst der Verbindung



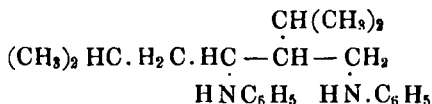
Aethylidenanilin v. Eckstein,
nach W. v. Miller u. J. Plöchl.

1) Diese Berichte 33, 2459; Journ. für prakt. Chem. [2] 44, 539.

2) Diese Berichte 25, 2041 und Inaug.-Dissert. Erlangen 1892.

3) Diese Berichte 12, 72.

bildeten und diese dann durch Reduction in

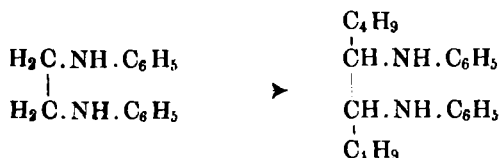


übergehe.

Eine solche Auffassung schien jedoch aus dem Grunde unzulässig, weil aus dem Verhalten des Isovaleraldehyds gegen primäre aromatische Amine, welches von dem des Acetaldehyds stark abweicht, schon hervorgeht, dass er die Aldolcondensation mit solchen Basen nicht einzugehen vermag.

Die Ueberlegung, dass das erwähnte bisecundäre Reducionsproduct als wirkliches Analogon des reducirten Aethylidenanilins von W. v. Miller und J. Plöchl nach dem Verfahren von Döbner und v. Miller in α -Isobutyl- β -isopropylchinolin¹⁾ übergehen müsste, da diese Base in ihm schon vorgebildet erscheint, führte uns dazu, die reducirte Isovaleraldehydbase 4 Stdn. mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade zu erhitzen. Sie blieb hierbei unverändert und konnte in fast quantitativer Ausbeute wieder gewonnen werden. Dadurch dürfte bewiesen sein, dass sie die oben angegebene Constitution nicht besitzt.

Es war nunmehr naheliegend, diese Base als ein Derivat des Aethylenanilins von A. W. v. Hofmann aufzufassen:



Aethylenanilin von A. W. v. Hofmann. Diisobutyläthylenanilin.

Bei Condensation von 2 Mol. Aethylenbromür mit 1 Mol. Anilin erhielt bekanntlich A. W. v. Hofmann das Diäthylenanilin oder Diphenylpiperazin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} < \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Wenn unsere Base ein Analogon des Aethylenanilins war, so musste sie sich mit Aethylenbromür condensiren lassen. Durch zweistündiges Kochen der wasserfreien Base mit überschüssigem Aethylenbromür erhielten wir ein Condensationsproduct, welches aus Aether in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 121° krystallisirte. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Aether und Alkohol und besitzt einen eigenartigen Geruch.

¹⁾ J. Spady, diese Berichte 18, 3376.

Um zu ermitteln, ob die Umwandlung von Anilinderivaten des Isovaleraldehyds in Abkömmlinge des Hofmann'schen Aethylenanilins eine allgemeine Reaction dieses Aldehydes darstelle, reducirten wir die bitertiäre Base aus *p*-Toluidin und demselben ebenfalls mit Natrium und Aethylalkohol.

Obige Base ist in diesem Laboratorium schon von Friedländer¹⁾ dargestellt. Die von uns ausgeführte kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung ergab für:

$(C_4H_9.CH:N.C_6H_4.CH_3)_2$: 0.1659 g Sbst.: 17.056 g Benzol; Mittel der Erniedrigung: 0.1474⁰.

Ber. Mol.-Gew. 350. Gef. Mol.-Gew. 345.

Die Ausbeute an reducirter Base ist etwas geringer als beim Anilinderivat. Sie stellt ein farbloses, dickes, bei ca. 270⁰ übergehendes Oel dar. Das salzsaure Salz ist zwar in Wasser schwer, aber in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in weissen Blättchen.

0.2850 g Sbst.: 0.1160 g AgCl, 0.2400 g Sbst.: 0.098 g AgCl.

$C_{24}H_{36}N_2 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 16.70. Gef. Cl 16.53, 16.60.

Diacetylderivat: Aus Aether grosse, glasglänzende, monokline Tafeln vom Schmp. 138⁰; leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Petroläther löslich.

0.1545 g Sbst.: 0.4353 g CO₂, 0.1320 g H₂O; 0.1355 g Sbst.: 0.3843 g CO₂, 0.1160 g H₂O. — 0.2101 g Sbst.: 15.0 ccm N (24.5⁰, 713 mm).

$C_{28}H_{40}O_2N_2$. Ber. C 77.06, H 9.17, N 6.43.

Gef. » 76.85, 77.35, » 9.50, 9.51, » 6.67.

Monobenzoylproduct. Nach Schotten-Baumann dargestellt. Weisse, dünne Blättchen vom Schmp. 156⁰.

0.1250 g Sbst.: 0.3750 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 0.4202 g CO₂, 0.1125 g H₂O. — 0.1070 g Sbst.: 6.4 ccm N (20⁰, 730 mm).

$C_{31}H_{40}ON_2$. Ber. C 81.58, H 8.77, N 6.14.

Gef. » 81.80, 81.89, » 8.97, 8.92, » 6.58.

Dinitrosamin. Aus Petroläther in blassgelben, nadelförmigen, aus concentrirten Lösungen in cubischen Krystallen vom Schmp. 92⁰ erhältlich. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroläther.

0.1235 g Sbst.: 0.3197 g CO₂, 0.0950 g H₂O. — 0.1105 g Sbst.: 19.7 ccm N (17⁰, 731 mm). — 0.0830 g Sbst.: 10.25 ccm N (17⁰, 730 mm).

$C_{24}H_{34}O_2N_4$. Ber. C 70.24, H 8.29, N 13.66.

Gef. » 70.60, » 8.55, » 13.93, 13.75.

Dieses Nitrosamin bleibt bei Behandlung mit alkoholischer Salzsäure nach O. Fischer und Hepp unverändert.

Die durch Reduction des bitertiären Isovaleraldehyd-*p*-Toluidins mit Natrium und Aethylalkohol erhaltene neue Base ist also biscundär und ein Analogon der aus dem Anilinderivate erhaltenen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2049.

Glyoxalinderivat.

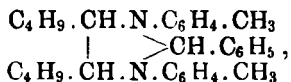
Durch Stehenlassen molekularer Mengen reiner, aus dem salzsauren Salze gewonnener biscundärer Base und Benzaldehyd bildeten sich nach 24 Stdn. von selbst grosse, derbe, tafelförmige Krystalle, die, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 154° zeigten. Das Condensationsproduct ist löslich in kaltem Aether und Benzol und nahezu unlöslich in kaltem Alkohol. Es verhält sich gegen verdünnte Mineralsäuren wie das Anilinderivat:

0.1340 g Sbst.: 0.4170 g CO₂, 0.1120 g H₂O. — 0.1400 g Sbst.: 0.4350 g CO₂, 0.1180 g H₂O. — 0.1760 g Sbst.: 10.8 ccm N (20°, 718 mm).

Ber. C 84.54, H 9.09, N 6.36.

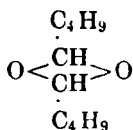
Gef. » 84.95, 84.80. » 9.28, 9.36, » 6.65.

Die Constitution dieses Körpers ist also wahrscheinlich die folgende:

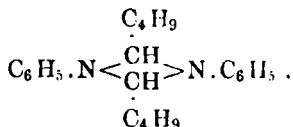


und die biscundäre Base C₂₄H₃₆N₂, aus welcher er entstand, wäre demnach Diisobutyläthyl-Paratoluidin zu nennen.

Die bimolekularen Anilverbindungen des Isovaleraldehyds scheinen, wie aus den angeführten Beispielen hervorgeht, also allgemein die Eigenschaft zu besitzen, bei der Reduktion nach Ladenburg mit Aethylalkohol in Derivate der A. W. Hofmann'schen Aethylenbasen überzugehen. Denkt man sich den von Bruylants¹⁾ zuerst erhaltenen dimolekularen Isovaleraldehyd ähnlich dem Trioxymethylen nach der Formel



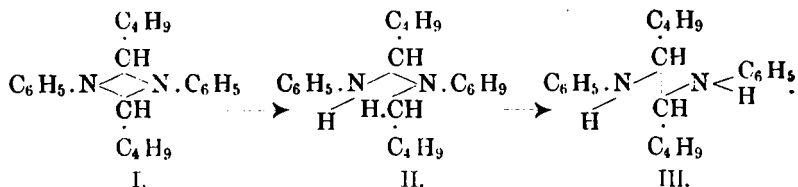
zusammengesetzt, so hat eine Anilbase desselben die Zusammensetzung:



Den Uebergang derselben in eine Allylenbase bei der Reduktion kann man sich durch Oeffnung des Vierringes in Folge von Wasserstoff-

¹⁾ Diese Berichte 8, 414.

aufnahme und darauf folgenden Bindungswechsel, verbunden mit Wasserstoffwanderung, in folgenden Phasen vorstellen:



Ein Derivat der Form II glauben wir in dem von dem Einen von uns schon im Jahre 1891 erhaltenen Mononitril der bitertiären Base aus Anilin und Isovaleraldehyd erblicken zu dürfen, welches bei der Einwirkung von verdünnter Blausäure auf dieselbe entsteht und die Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{HCN}$ besitzt.

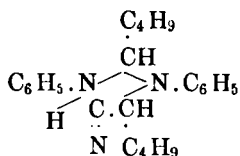
Dieses Nitril ist im Gegensatze zu dem einfachen, mit absoluter Blausäure erhältlichen, welches bei 67° schmelzende Nadeln darstellt, mit Wasserdampf nicht flüchtig und bildet grosse, glasglänzende Prismen vom Schmp. 126° .

0.2243 g Sbst.: 0.6515 g CO_2 , 0.1950 g H_2O . — 0.2440 g Sbst.: 26.0 ccm N (11° , 722 mm). — 0.1340 g Sbst.: 14.5 ccm N (15° , 720 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{N}_3$. Ber. C 79.03, H 9.60, N 12.03.

Gef. » 79.21, » 9.65, » 12.13, 12.04.

Da dieses Mononitril bei der Behandlung mit Natrium und Aethylalkohol unter Abspaltung der Cyangruppe in die oben erwähnte Aethylenbase übergeht, beim Destilliren für sich aber in das Nitril $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ und Anilbase zerfällt, so glauben wir demselben die Formel



geben zu dürfen.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt, und es soll zunächst versucht werden, sowohl aus den erhaltenen Aethylenbasen, als auch aus dem polymeren Isovaleraldehyd die entsprechenden Glykole zu erhalten. Sodann sollen auch andere Polyaldehyde, wie Trioxymethylen u. s. w. und deren Anilinderivate auf die Fähigkeit, die von uns gefundene, oder eine ähnliche Umlagerung zu geben, untersucht werden.