

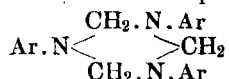
9. C. A. Bischoff und F. Reinfeld: Formaldehydderivate
aromatischer Basen.

[Mittheilung aus dem synthetischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 1. December 1902.)

Da der Eine von uns zu einer vergleichenden Untersuchung ¹⁾
eine Anzahl von secundären Basen des Typus

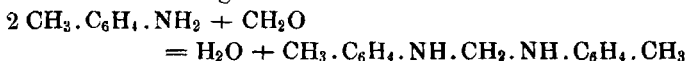


nöthig hatte, haben wir durch Einwirkung von Formaldehyd unter
verschiedenen Bedingungen solche aus *m*-Toluidin, den drei Chlor-
anilinen, *o*- oder *p*-Anisidin, den drei Amidobenzoë Säuren
neu dargestellt und dabei auch den entsprechenden tertiären Basen



unsere Aufmerksamkeit auf's Neue ²⁾ zugewendet. Leider fanden wir
von Letzteren keine Modificationen, die sich soweit als hitzebeständig
erwiesen, dass durch die Molekulargewichtsbestimmung die Frage, ob
Polymerie oder Isomerie vorliegt, hätte entschieden werden können.
Bemerkenswerth ist, dass manche der obigen Basen sehr leicht in die
Ringkörper übergehen, manche aber überhaupt nicht in solche über-
geführt werden konnten. Auch die Beständigkeit der secundären Basen
in der Hitze ist eine verschiedene. So geht z. B. bei der Destillation
im Vacuum manchmal die secundäre Base unter Abspaltung der pri-
mären Ausgangsbasis in die tertiäre Ringbase über, andererseits kann
man auch secundäre Basen durch rasches Destilliren im Vacuum rein
erhalten. Das bekannte Methylendianilin vom Schmp. 65° siedet
z. B. unter 12 mm Druck bei 160° und kann so gereinigt werden.
Das bekannte Methylene-di-*o*-toluidin lieferte dagegen nach zwei-
maliger Vacuumdestillation ein Oel, aus dem sich, ausser der secun-
dären Base vom Schmp. 52°, auch das »Anhydroformaldehyd-
o-toluidin« vom Schmp. 100.7° ³⁾ gewinnen liess. Eine zweite Modi-
fication dieser Ringbase ist nicht bekannt. Nach den beim *m*-Toluidin
gemachten Erfahrungen, haben wir darauf verzichtet, nach einer solchen
zu suchen.

Nach der Gleichung:



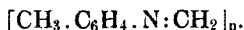
wurden 5 g frisch rectificirtes *m*-Toluidin mit 2.54 ccm wässriger
Formalinlösung (27.56-proc.) zusammengebracht. Es trat Trübung

¹⁾ C. A. Bischoff, diese Berichte 35, 3440 [1902].

²⁾ Vergl. diese Berichte 31, 3248 [1898].

³⁾ C. Eberhardt und A. Welter, diese Berichte 27, 1808 [1894].

und Erwärmung ein. Nachdem 5 Stunden lang geschüttelt worden, hatten sich zwei Schichten gebildet. Die obere wässrige Schicht wurde nach dem Abscheiden mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess eine sehr geringe Menge des gleich zu beschreibenden Körpers vom Schmp. 148—149°. Die untere, dicke, gelblich gefärbte Oelschicht wurde mit Aether versetzt; zuerst trat Mischung ein, bald aber fiel ein weisser Körper in Flocken aus, der, nach dem Waschen mit Aether auf Thon getrocknet, sich als amorph und als sehr stark elektrisch erwies. In dem Waschäther war *m*-Toluidin durch den Siedepunkt nachzuweisen. Der neue Körper ist am leichtesten löslich in Benzol und Chloroform, ferner in Schwefelkohlenstoff, schwerer löslich in Ligroin und Aceton, wenig löslich in Aether und sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Wasser. Aus allen Lösungsmitteln kam er wieder amorph heraus. Nach der Analyse liegt nicht die erwartete secundäre Base (s. oben) $C_{15}H_{18}N_2$, sondern die tertiäre Base $C_{15}H_{18}N_2$, d. h. Anhydroformaldehyd-*m*-toluidin vor:



0.1534 g Subst.: 0.4512 g CO_2 , 0.1080 g H_2O . — 0.1284 g Subst.: 0.3775 g CO_2 , 0.0894 g H_2O . — 0.1556 g Subst.: 16 ccm N (19.5°, 760 mm). — 0.1626 g Subst.: 16.2 ccm N (18°, 778 mm).

$C_{15}H_{18}N_2$. Ber. C 79.6, H 8.0, N 12.4.

$C_{15}H_{18}N_2$. » » 80.6, » 7.6, » 11.8.

Gef. » 80.2, 80.2, » 7.9, 7.8, » 11.8, 11.8.

Da die Ausbeute an diesem Producte nur 0.87 g betragen hatte und natürlich hier Toluidin im Ueberschuss vorhanden war, wurden beim nächsten Versuch 10 g Base mit 9.16 ccm der 27.56-proc. wässrigen Formalinlösung geschüttelt. Bei der wie zuvor mittels Aether durchgeführten Trennung ergaben sich an einzelnen Ausscheidungen 0.82 g, Schmp. 138° (direct in Aether ungelöst geblieben); 3.4 g, Schmp. 147—148°, amorph weiss, elektrisch wie zuvor, endlich 1.1 g als letzte Ausscheidung. Beim vollständigen Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dickes, gelbliches Oel, aus dem sich nach einigem Stehen ein fester, weisser Körper ausschied, der, mittels Aether vom Oel befreit, 2.3 g wog und von 170—174° schmolz. Aus der ätherischen Mutterlauge konnten nur 0.52 g, Schmp. 174—182°, gewonnen werden. Ein dritter Versuch, bei dem behufs leichterer Trennung das Toluidin (5 g) von vornherein mit Aether verdünnt war, ergab 2.3 g des elektrischen Körpers, Schmp. 148.5°; 1.8 g, Schmp. 174—176°; 0.41 g, Schmp. 182—183°. Durch Lösen in Benzol und Verdunsten liess sich der Schmelzpunkt der 1.8 g auf 182—183°. Das Product war sehr stark elektrisch. Beim Lösen in Benzol ging es in den oben beschriebenen Körper vom Schmp. 147—148° über. Es war hier also offenbar eine ähnliche Isomerisation oder Entpolymerisirung eingetreten,

wie sie beim entsprechenden Anilin- und *p*-Toluidin-Derivat bekannt ist. Der noch einmal frisch dargestellte Körper vom Schmp. 183–184° ergab in der That dieselben Analysenwerthe wie das Umwandlungsproduct.

0.2120 g Sbst.: 0.6217 g CO₂, 0.1458 g H₂O. — 0.1124 g Sbst.: 11.8 ccm N (23°, 763 mm).

C₁₆H₁₈N₂. Ber. C 80.6, H 7.6, N 11.8.

Gef. » 80.0, » 7.7, » 11.9.

Versuche, durch Erhitzen resp. Sublimiren den niedrig schmelzenden Körper in den hoch schmelzenden überzuführen, hatten keinen Erfolg.

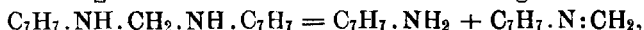
Da nach dem seither angewandten Verfahren nur tertiäre Basen entstanden, wurden zur Darstellung der secundären Base, des Methylendi-*m*-toluidins, nach Analogie der von C. Eberhardt und A. Welter ¹⁾ für *p*-Toluidin ausgearbeiteten Methode 53.5 g Base mit 12 g Alkohol und 8 g Aetzkali erhitzt und hierzu tropfenweise 25 ccm Formaldehydlösung (31.7-proc.) hinzugefügt. Es trat starke Wärmeentwicklung ein. Nachdem noch eine Stunde gekocht war, wurde die Kalischicht abgelassen, das Oel mit Wasser gewaschen, mit Aether verdünnt, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers an der Luft zweimal rectificirt (b = 771 mm).

— 100° 0.9 g, 210–215° 4.5 g, 220–240° 8.4 g.

100–200° 3.6 » 215–220° 8.8 » Rest . . 7.8 »

200–210° 6.9 » 220° 9.0 » Summa . 46.9 »

Trotz des glatten Siedepunktes 220° und dem der Formel genau entsprechenden Stickstoffgehalt (ber. N 12.4, gef. N 12.7, 12.7, 12.7 pCt.) entstanden Bedenken gegen die Reinheit des Präparates: einmal wegen der abnormen Werthe bei der Umsetzung mit Diphenyloxalat ²⁾, dann wegen des Verhaltens gegen salpetrige Säure, die in salzsaurer Lösung eine rothe Färbung hervorrief, worauf sich ein rother, grünlich schillernder Körper abschied. Weder *m*-Toluidin noch die bekannten Methylenditoluidine der *o*- und *p*-Reihe zeigten diese Reaction. Als das Präparat unter 13 mm Druck im Metallbade langsam erhitzt wurde, destillirte zwischen 131–132° Toluidin ab. Als das Metallbad aber auf 150° vorgewärmt und rasch auf 200° weiter erhitzt wurde, ging ein farbloses Destillat unter 13 mm Druck bei 176° über. Es erleidet demnach die Methylenbase beim Destilliren an der Luft offenbar auch eine Zersetzung vermuthlich im Sinne der Gleichung:



was bei der Analyse nicht zu merken ist. Es wurde daher versucht, das wie oben erhaltene Rohproduct direct im Vacuum zu destilliren.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1808 [1894]. ²⁾ Diese Berichte 35, 3441 [1902].

Aus der Fraction 160—180° bei 58 mm Druck, die ca. $\frac{1}{3}$ des gesammten Destillates betrug, konnte beim raschen Destilliren an der Luft ein anscheinend einheitliches Product vom Sdp. 220—222° isolirt werden, dessen Analysenwerthe ziemlich nahe an die der secundären Base herankamen.

0.1258 g Sbst.: 0.3635 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.1287 g Sbst.: 0.3723 g CO₂, 0.0964 g H₂O.

C₁₅H₁₈N₂. Ber. C 79.6, H 8.0.
Gef. » 78.8, 79.0, » 8.5, 8.4.

Die Ausbeute an diesem Product war bei einer Wiederholung des Versuches mit 53.5 g *m*-Toluidin, 8 g Kaliumhydroxyd, 12 g Alkohol, 22 ccm Formaldehydlösung (35-procentig) nach einstündigem Kochen am Kühler die folgende:

- I. 14.9 g von 115—130° bei 31 mm (*m*-Toluidin),
- II. 6.5 » » 130—145° » » Gemisch,
- III. 12.8 » » 145—155° » 25 »
- IV. 9 » Rückstand.

In der III. Fraction setzten sich einige Krystalle der hauptsächlich sonst in IV befindlichen tertiären Base ab. Bei der Rectification von I und II unter 13 mm Druck gingen 15 g *m*-Toluidin von 100—105° über, 3.1 g von 105—115°, der Rückstand betrug nur 1.8 g; es genügt also einmalige Destillation. Um nun die secundäre Base vom Siedintervall 145—155° bei 25 mm Druck von der tertiären zu befreien, wurde das Präparat mit niedrig siedendem Ligroin versetzt und die Lösung von den nachbleibenden Krystallen abfiltrirt. Das Ligroin hinterliess ein sehr dickes, schwach gelbliches Oel, das in der Kälte nicht fest wurde. Im Metallbade siedet der Körper bei 146° (Thermometer ganz im Dampf, *b* = 13 mm), dabei tritt Toluidinabspaltung ein und das Thermometer sinkt. Die Analyse gab folgende Werthe:

0.1157 g Sbst.: 0.3348 g CO₂, 0.0862 g H₂O. — 0.1757 g Sbst.: 0.5092 g CO₂, 0.1350 g H₂O. — 0.1961 g Sbst.: 20.5 ccm N (15°, 767 mm).

C₁₅H₁₈N₂. Ber. C 79.6, H 8.0, N 12.4.
Gef. » 78.9, 79.1, » 8.3, 8.6, » 12.5.

Mit diesem Methylen-di-*m*-toluidin wurde nun der früher beschriebene Versuch der Umsetzung mit Diphenyloxalat wiederholt.

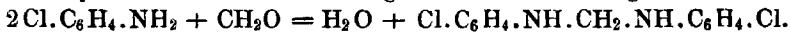
2.26 g Base, 2.42 g Ester lieferten im Bade von 250° 0.85 g Phenol (Sdp. 170—176°), das auf Impfen fest wurde, und 0.29 g direct krystallisirendes Phenol beim Steigen der Badtemperatur auf 280°, mithin in Summa 1.14 g Phenol, ber. für 1 Mol. 0.94 g. Es fällt mithin der früher beobachtete Unterschied¹⁾ gegen *o*- und *p*-Toluidin

¹⁾ S. 3441.

weg. Nach den obigen Ausführungen ist die früher gefundene höhere Zahl wohl auf einen gewissen Toluidingehalt der damals verwendeten secundären Base zurückzuführen.

Da die *m*-Toluidinbase unter allen bisher bekannt gewordenen bzw. im Folgenden beschriebenen die Einzige ist, die nach dem seit her eingeschlagenen Verfahren nicht krystallinisch erhalten werden konnte, wurden noch nach dem von A. Eibner¹⁾ für das *p*-Toluidinderivat vorgeschlagenen Verfahren 10 g *m*-Toluidin in 1 L Wasser suspendirt und mit soviel Methylalkohol versetzt, dass eben Lösung eintrat. Unter Kühlung von innen und aussen wurden 4 g Formalinlösung (38-proc.) zugesetzt, wobei sofort milchige Ausscheidung eintrat. Da nach längerem Stehen in der Kälte keine Krystalle wahrzunehmen waren, wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether war durch weisse Flocken (0.4 g tertiäre Base) getrübt. Das Filtrat wurde nach dem Verjagen des Aethers im Vacuum ($b = 14$ mm) rectificirt. Von 8 g gingen 2.25 g bei 120° (Toluidin), 1.53 g von $120 - 150^{\circ}$, 0.7 g von $150 - 200^{\circ}$ über, während der Rückstand 2.2 g, der Verlust 1.3 g betrug. Die Methode hat also hier versagt.

5] g *o*-Chloranilin, mit 5 ccm Alkohol gemischt und mit 5 ccm 33-procentiger Formaldehydlösung versetzt, schieden nach einiger Zeit ein Oel ab, das beim Durchrühren allmählich fest wurde. Die ausgeschiedenen Nadeln wurden mit Ligroin gewaschen. Ausbeute 3.72 g = 70 pCt. der theoretischen Menge nach der Gleichung:



Zur Analyse wurde das Methylendi-*o*-chloranilin aus Benzol umkrystallisirt. Schmp. 84° .

0.1698 $\frac{1}{2}$ g Sbst.: 0.3630 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1543 g Sbst.: 0.3305 g CO₂, 0.0606 g HO₂.

C₁₃H₁₂Cl₂N₂. Ber. $\left\{ \begin{array}{l} \text{C } 58.7, \\ \text{H } 4.5, \\ \text{N } 10.5. \end{array} \right.$

Gef. $\gg 58.3, 58.4, \gg 4.5, 4.4, \gg 10.8.$

$\left[\begin{array}{l} \text{Mol.-Gew. in siedendem Benzol: } 249, 250, 252, 256. \\ \text{Ber. } 266. \end{array} \right.$

Der $\left[\begin{array}{l} \text{Körper ist in den gebräuchlichen Solventien gut löslich.} \\ \text{Formaldehydlösung wirkt auf seine heisse, alkoholische Lösung nicht} \\ \text{weiter ein. Die Bildung der tertiären Base scheint also durch das} \\ \text{in Orthostellung befindliche Chlor verhindert zu werden.} \end{array} \right.$

m-Chloranilin ergab, wie oben mit Formaldehyd umgesetzt, ein Oel und einen Körper vom Schmp. ca. 154° mit dem Mol.-Gew. 240 bezw. 255. Schütteln des Oels mit Formaldehyd gab keinen weiteren Körper. $\left[\begin{array}{l} \text{Hier liegt nicht das Methylendichloranilin vor,} \\ \text{sondern offenbar eine tertiäre Base. Sie selbst in reinem Zustand zu} \\ \text{erhalten, ist uns nicht gelungen. Aber aus einem ohne Alkohol} \end{array} \right.$

¹⁾ Ann. d. Chem. 302, 349 [1898].

durchgeführten Versuch erhielten wir ein Oel, das nach längerem Stehen einen festen Körper vom Schmelzintervalle 192—227° absetzte. Aus ihm wurde durch Waschen mit Aether und Aceton ein farbloses, amorphes Pulver vom Schmp. 228° erhalten, das als ein Polymeres des Anhydroformaldehyd-*p*-chloranilin, $[\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{CH}_2]_n$, anzusehen ist.

0.1589 g Sbst.: 0.3420 g CO_2 , 0.0640 g H_2O . — 0.1720 g Sbst.: 14.8 ccm N (23°, 776 mm).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{ClN}$. Ber. C 60.4, H 4.3, N 10.1.

Gef. » 59.8, » 4.5, » 9.9.

Der Körper ist in Alkohol, Aether, Ligroin fast garnicht, in Chloroform und Aceton sehr wenig löslich, ebenso in heissem Essigsäureäthylester. In heissem Aethylenbromid löst er sich leicht, das daraus gewonnene Krystallpulver schmolz glatt bei 176° (Umlagerung bzw. Entpolymerisierung?).

Methylendi-*m*-Chloranilin wurde erhalten, als 25.5 g Base mit 3 g Kaliumhydroxyd und 12 ccm Alkohol gelöst und heiss mit 10 ccm Formaldehydlösung (entsprechend 3 g CH_2O) versetzt wurden. Nach einstündigem Kochen wurde mit Wasser und Aether vermischt, die mit Natriumsulfat getrocknete Aetherlösung vom Lösungsmittel befreit und bei 15 mm Druck rectificirt. Die relativen Mengen der einzelnen Fractionen: — 112°; 112—120°; 120—130°; 130—150°; 150—220°, waren fast gleich. Der Rückstand war minimal. Fraction III und IV erstarrten nach einigen Tagen in der Kälte fast vollständig. Die warzenförmig gruppirten Nadeln wurden auf der Thonplatte mit Ligroin gewaschen, dann daraus in der Hitze umkrystallisirt. Schmp 73°. Sie sind leicht löslich in Aether, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton schon in der Kälte, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.1552 g Sbst.: 0.3340 g CO_2 , 0.0638 g H_2O . — 0.1541 g Sbst.: 13.8 ccm N (14°, 758 mm). — 0.1714 g Sbst.: 15.6 ccm N (17°, 756 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2$. Ber. C 58.7, H 4.5, N 10.5.

Gef. » 58.7, » 4.6, » 10.5, 10.5.

Methylen-di-*p*-Chloranilin wurde wie das vorige Präparat dargestellt. 12.25 g Base, 2 g Kaliumhydroxyd, 10 ccm Alkohol, 4.25 ccm Formaldehydlösung. Nach einstündigem Kochen wurde Kohlensäure eingeleitet, die Oelschicht mit heissem Wasser gewaschen. Das Oel erstarrte rasch zu einer spröden Masse, die nach dem Reiben mit wenig Aether bei 65° schmolz. Aus Ligroin krystallisirten längliche, sechseckige Prismen. Schmp. 65°.

0.1464 g Sbst.: 0.3156 g CO_2 , 0.0632 g H_2O . — 0.1542 g Sbst.: 13.9 ccm (16°, 760 mm). — 0.1432 g Sbst.: 13.7 ccm N (23°, 758 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2$. Ber. C 58.7, H 4.5, N 10.5.

Gef. » 58.8, » 4.8, » 10.5, 10.8.

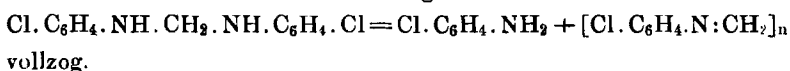
Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Verdünnte Mineralsäuren spalten Formaldehyd ab. Als die Base destillirt wurde, ging bei 115° (b = 14 mm) Chloranilin über, dann stieg das Thermometer bis 160°, ohne dass ein deutlicher Siedepunkt zu bestimmen war. Die übergehenden Antheile erstarrten zu feinen Nadeln vom Schmp. 65°. Ein Gemisch der reinen Methylenbase mit *p*-Chloranilin schmilzt schon bei 50°. Es ist also die Base im Vacuum theilweise unzersetzt flüchtig. Bei einem anderen Versuch mit 20.4 g Chloranilin wurde die Rohbase durch Wasser vom Kali befreit und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt. Dabei trat starkes Schäumen ein, und das Manometer, das bis zur 4. Fraction auf 15 mm gestanden hatte, stieg plötzlich auf 22 mm. Es trat folgende Zersplitterung ein:

—107°: 2.1 g, 120—130°: 4.7 g. Festes Destillat im Rohr: 2.5 g.

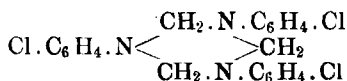
107—108°: 3.7 g, 140—150°: 5.8 g. Summa: 20.8 g.

108—120°: 1.3 g, Rückstand: 0.7 g.

Das feste Destillat im Kühlrohr dürfte die gleich zu beschreibenden tertiären Basen enthalten, sodass die Zersetzung bei der Destillation sich im Sinne der Gleichung:



Anhydroform-*p*-chloranilin. 5 g Chloranilin wurden in 96-procentigem Alkohol gelöst und mit 10 ccm Formaldehydlösung versetzt. Nach kurzem Stehen schied sich ein Oel aus, das feine Nadeln absetzte. Der Schmelzpunkt derselben lag zwischen 150—210°. Aus dem Oel konnten durch Behandeln mit Ligroïn noch weitere Antheile des festen Körpers abgetrennt werden. Als das vom Ligroïn befreite Oel der Destillation im Vacuum unterworfen wurde, sublimirten unter Entwicklung von Formaldehyd weitere Mengen des festen Körpers. Dieser liess sich durch fractionirte Krystallisation aus Aether in zwei Modificationen trennen: schwer lösliche, Schmp. 225°; leicht lösliche, Schmp. 157°. Erstere ging beim Kochen mit Benzol in Letztere über, Letztere wurde beim Erhitzen im evacuirten Rohr im Oelbade auf 150° in Erstere übergeführt. Nun liegt aber dasselbe Verhältniss vor, wie bei den Phenyl- bezw. *p*-Tolyl-Derivaten. Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Benzol ergaben für die Modification, Schmp. 157°, Werthe, die auf das Dreifache deuten:



Mol.-Gew.: Ber. 417. Gef. 427, 433, 434, 443, 448.

Auch die andere Modification, Schmp. 225°, ergab analoge Zahlen: 359, 412, 428; da aber durch kochendes Benzol Umwandlung ein-

tritt, so kann man nicht von Isomerie sprechen. Die Analyse der niedrig schmelzenden Form ergab die erwarteten Werthe:

0.2020 g Sbst.: 0.4452 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1310 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 767 mm). — 0.1729 g Sbst.: 15.7 ccm N (23°, 758 mm).

$\frac{2}{7}$ C₆H₆NCl. Ber. C 60.4, H 4.3, N 10.1.

Gef. » 60.1, » 4.7, » 10.2, 10.2.

Methylen-di-*o*-anisidin wurde aus 24.6 g *o*-Anisidin, 4.5 g Kaliumhydroxyd, 5.3 g Alkohol und 10 g Formaldehydlösung (33-proc.) dargestellt nach Analogie der Chloranilinverbindungen. Das Oel wurde vom Wasser geschieden und, nachdem es in der Kälte grösstentheils fest geworden, auf Thon gestrichen. Durch Waschen mit Aether wurde die Base als farbloser krystallinischer Körper vom Schmp. 86° isolirt. Aus Benzol-Ligroin-Gemisch krystallisirten schöne rechteckige Tafeln vom gleichen Schmelzpunkt. An der Luft färbten sie sich allmählich rosa.

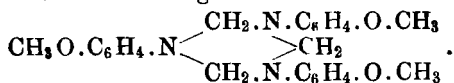
0.1551 g Sbst.: 0.3943 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 0.4512 g CO₂, 0.1146 g H₂O. — 0.1626 g Sbst.: 16.6 ccm N (21°, 754 mm). — 0.1882 g Sbst.: 18.6 ccm N (25°, 756 mm).

C₁₅H₁₃O₂N₂. Ber. C 69.8, H 7.0, N 10.8.

Gef. » 69.4, 69.5, » 7.3, 7.2, » 11.0, 11.2.

Derselbe Körper entstand, als 5 g Anisidin, in wenig Alkohol gelöst, mit 2 g Formalinlösung (30-proc.) versetzt wurden. Die anfangs klare Lösung trübte sich unter Temperatursteigerung beim Schütteln und erstarrte bald. Die Ausbeute betrug 96 pCt. Die secundäre Methylenbase, die hier unter den Bedingungen entstand, unter denen das *p*-Anisidin die tertiäre Base gab (s. u.), ist in Ligroin in der Wärme löslich und krystallisirt daraus in Warzen. Aus Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich ist, krystallisiren Blättchen, während sich aus Benzol, Aceton und Chloroform, die auch sehr leicht lösen, seidenglänzende compacte Nadelmassen ausscheiden. Xylol löst in der Wärme leicht und liefert ein undeutlich krystallinisches Pulver.

Methylen-di-*p*-anisidin wurde nicht erhalten, als 5 g Anisidin in wenig Alkohol gelöst mit 2 g einer 30-procentigen Formaldehydlösung versetzt wurden. Es trat zunächst klare Lösung ein, beim Schütteln stieg die Temperatur von 20° auf 38°, die Lösung trübte sich, und nach einigen Minuten war das Ganze zu einer Krystallmasse erstarrt. Ausbeute 92 pCt. Der Körper schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 132° und stellt schöne, mikroskopische, sechsseitige und vierseitige Prismen dar. Nach der Analyse liegt das Anhydroformalddehyd-*p*-anisidin, d. h. die tertiäre Base, vor, der vermuthlich wie beim *p*-Chloranilin, dem Phenyl- und *p*-Toluidin-Derivat die dreifache Molekulargrösse zukommt:



0.1692 g Sbst.: 0.4421 g CO₂, 0.1042 g H₂O. — 0.1378 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 764 mm.)

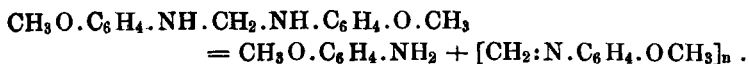
C₁₆H₁₆O₂N₂. Ber. C 71.1, H 6.7, N 10.4.
Gef. » 71.3, » 6.8, » 10.5.

Um zur secundären Base zu gelangen, musste man hier 12.3 g *p*-Anisidin mit 2.5 g Alkohol und 1.5 g Kaliumhydroxyd erwärmen, bis alles klar war. Dann wurde mit 5 ccm Formaldehydlösung versetzt und eine Stunde im Wasserbade gekocht. Nach dem Einleiten von Kohlensäure erstarrte das Oel über Nacht vollständig. Der Schmp. 66° (nach dem Waschen mit Aether) änderte sich nicht nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin und Aether.

0.1580 g Sbst.: 0.3910 g CO₂, 0.0988 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 0.4461 g CO₂, 0.1161 g H₂O. — 0.1520 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1858 g Sbst.: 17.9 ccm N (23°, 772 mm).

C₁₅H₁₈O₂N₂. Ber. C 69.8, H 7.0, N 10.8.
Gef. » 69.8, 69.8, » 7.5, 7.2, » 10.9, 11.0.

Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol war der Schmelzpunkt auf 122—125° gestiegen. Die secundäre Base geht also offenbar sehr leicht in die tertiäre über:



Methylen-di-*p*-phenetidid, C₂H₅O·C₆H₄·NH·CH₂·NH·C₆H₄·O·C₂H₅¹⁾, das bekanntlich sowohl mit als ohne Kalihydrat entsteht, zeigte diese Spaltungstendenz nicht. Nach dem Kochen mit Alkohol krystallisirte der Körper unverändert aus und zeigte der Schmp. 89°²⁾. Die frühere Angabe — 80° — beruht auf einem Schreib- oder Druckfehler. Als die Base in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Formaldehyd (wässrige Lösung) behandelt wurde, fiel sie auf Wasserzusatz unverändert wieder aus.

Dieser Unterschied zwischen dem *p*-Methoxy- und *p*-Aethoxy-Körper ist gewiss sehr merkwürdig³⁾. Bei dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Gebilde:



wird ein Unterschied zwischen dem Einfluss von Methyl und Aethyl von der *para*-Stelle aus nicht beobachtet. C. Goldschmidt⁴⁾ hat wenigstens beide Körper aus *p*-Anisidin und *p*-Phenetidin und Ortho-

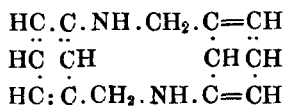
¹⁾ Diese Berichte 31, 3245 [1898].

²⁾ Vgl. G. Heller und G. Fiesselmann, Ann. Chem. 324, 120 [1902].

³⁾ Vgl. C. A. Bischoff und A. v. Hedenström, Diese Berichte 35, 3441 [1902].

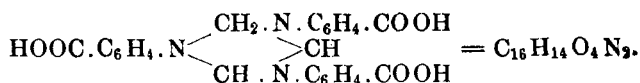
⁴⁾ D. R.-P. No. 103982 [1898].

aminosäureester erhalten. Dass die Aethylgruppe des *p*-Phenetidins den Ringschluss verhindere, kann man angesichts der früheren Beobachtungen in der Piperazingruppe und der Glyoxalinbildung¹⁾ nicht annehmen, zumal auch neuerdings der Genannte aus Formyl-*p*-phenetidid und Formaldehyd den Ring²⁾:



darstellen konnte. Es werden wohl noch mehr Beobachtungen kommen, die zeigen, dass nicht nur die »Stelle«, sondern auch das, was an der Stelle sich befindet, im stereochemischen Sinne den Reaktionsverlauf beeinflussen kann.

Methylen-di-aminobenzoësäuren, $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, G. Heller und G. Fiesselmann haben vor Kurzem³⁾ die Ortho-Verbindung beschrieben und dabei die einschlägige Literatur zusammengestellt. Hr. stud. O. Bagh hatte dieses Orthoderivat im hiesigen Laboratorium schon vor 2 Jahren erhalten. Ausbeute 5.14 g (bei 5.21 g) aus 5 g Anthranilsäure, in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit der 1 Mol. CH_2O entsprechenden Menge wässriger Formaldehydlösung versetzt. Beim Zusammenbringen war keine Veränderung wahrzunehmen. Nach kurzem Schütteln trat deutliche Erwärmung ein, nach wenigen Minuten wurde die anfangs klare Lösung trübe, worauf bald ein weisser Niederschlag ausfiel. Es ist dies der Analyse zufolge die secundäre Base und nicht der tertiäre Ringkörper:



0.2150 g Sbst.: 0.4962 g CO_2 , 0.0978 g H_2O . — 0.2023 g Sbst.: 16.9 ccm N (17°, 770 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 62.9, H 4.9, N 9.8.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$. » » 64.4, » 4.7, » 9.4.

Gef. » 63.0, » 5.1, » 9.8.

Der Körper giebt beim Kochen mit Wasser oder mit verdünnten Mineralsäuren Formaldehyd ab. Nach dem Verhalten beim Erhitzen (Zersetzung resp. Schmelzpunkt bei 150—158°) und gegen Lösungsmittel ist es offenbar die von Heller und Fiesselmann beschriebene Verbindung.

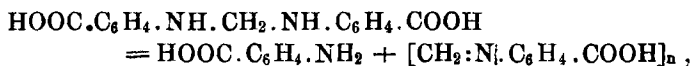
¹⁾ Diese Berichte 31, 3257 [1898].

²⁾ Chemikerzeitung 25, 178 [1901]

³⁾ Ann. d. Chem. 324, 118 [1902].

Analog wie zuvor wurden 5 g *m*-Amidobenzoësäure (2 Mol.) mit Formaldehyd (1 Mol.) umgesetzt. Da vor der Erwärmung noch Ausscheidung beim Schütteln eintrat, wurde 8 Stunden lang geschüttelt. Der Geruch nach Formaldehyd war verschwunden. Es wurde durch geglühtes Natriumsulfat das Wasser gebunden und der Alkohol aus dem Filtrat im Vacuum abgedunstet. Es hinterblieb ein dickes goldgelbes Oel, das nach einigem Stehen in ein Harz übergieng, aber beim Stehen in der Kälte nicht fest wurde. Durch Anreiben mit Aether wurde schliesslich ein gelbes amorphes Pulver, Schmp. 119—129° (3.8 g), erhalten.

Weitere Mengen (1 g) konnten aus dem Waschäther gewonnen werden. Letzterer Körper war etwas dunkler gefärbt und schmolz von 145—160°. Beide Körper sind in den gebräuchlichen Solventien sehr schwer löslich, nur in Alkohol sind sie etwas leichter löslich. Als nun der Körper vom Schmp. 119—129° im Extractionsapparat mit Alkohol behandelt wurde, resultirte nach dem Verdunsten des Alkohols ein amorpher, gelber Körper vom Schmp. 175—200°. Sowohl die niedrig schmelzenden, als die hoch schmelzenden Antheile lösen sich leicht in Sodalösung und werden durch Säuren wieder gefällt. Durch diese Behandlung resp. fractionirte Fällung wurden aus dem Körper vom Schmelzintervall 119—129° Antheile erhalten, die gegen 200° schmolzen. Man hat es hier offenbar mit schwer trennbaren Gemischen zu thun, und zwar liegt nach den Analysen die secundäre Base vor:



die von der tertiären begleitet ist oder in diese übergeht. Schmp. 119—129°.

0.1501 g Sbst.: 0.3420 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.2829 g Sbst.: 0.6605 g CO₂, 0.1303 g H₂O. — 0.2262 g Sbst.: 19.6 ccm N (25°, 763 mm).

C₁₅H₁₄O₄N₂. Ber. C 62.9, H 4.9, N 9.8.

Gef. » 62.2, 62.3, » 4.8, |5.0, » 9.7.

Schmp. 175—200°.

0.2114 g Sbst.: 0.4988 g CO₂, 0.0919 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄N₂. Ber. C 64.4, H 4.7.

Gef. » 64.4, » 4.9.

Bei einem Versuch, die Umsetzung mit Formaldehyd in saure Lösung vorzunehmen, wurde fast quantitativ (5.67 g, Schmp. ca. 260°; 0.4 g, Schmp. 260—265° aus 5 g Amidobenzoësäure) das Chlorhydrat des Ausgangsmaterials (ber. 6.3 g) zurückerhalten.

p-Amidobenzoësäure verhielt sich wieder ähnlich der Ortho-Verbindung. 5 g Säure, in wenig Alkohol gelöst, mit 2 cc Form-

aldehydlösung (27.56-proc.) versetzt, blieben zunächst klar, aber schon bei gelindem Schütteln fiel momentan ein weisser Niederschlag aus, wobei sich die Masse schwach erwärmte. Nach 12 Stunden konnten 5 g abgesogen werden, Schmp. 161—162°. Aus der Mutterlauge kamen nach dem Eindampfen im Wasserbade noch 0.3 g desselben Körpers heraus, sodass die Ausbeute als quantitativ anzusehen ist. Der Körper gab beim Kochen mit Wasser Formaldehyd. Er ist spurenweise löslich in Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin; in Alkohol ist er löslich, leichter noch in Aceton. Aus diesem Lösungsmittel kam er wieder weiss und anscheinend amorph heraus mit dem Schmp. 161—162°. Die Analysenzahlen deuteten auf Wassergehalt hin. Der Körper wurde daher bei 100° getrocknet. Dabei gingen einmal 12.3, das andere Mal 12.4 pCt. Wasser weg, Zahlen, die auf kein 'molekulares Verhältniss schliessen lassen. Der so getrocknete Körper nahm beim Stehen an der Luft sehr schnell an Gewicht zu. Er schmolz bei 167—168°. Der Analyse nach liegt die Methylen-di-*p*-amidobenzoësäure vor.

0.2054 g Sbst.: 0.4732 g CO₂, 0.0986 g H₂O. — 0.2158 g Sbst.: 18.7 ccm N (25°, 764 mm).

C₁₅H₁₄O₄N₂. Ber. C 62.9, H 4.9, N 9.8.

Gef. » 62.9, » 5.4, » 9.7.

Durch unsere Versuche ist die Reihe der aromatischen Methylen-diaminderivate nun folgendermaassen vervollständigt:



R = C₆H₅. Schmp. 65°. Sdp. 160° bei 12 mm Druck. Da der Körper farblose Krystalle darstellt, ist er offenbar nicht identisch mit dem von A. Senier und W. Goodwin¹⁾ aus Anilin und Methylenjodid erhaltenen dunkelgelben Pulver vom Schmp. 65—67°. Wir haben diesen Körper auf's Neue²⁾ hergestellt und constatirt, dass er sicher nicht identisch mit dem aus Formalin erhältlichen ist und, als in Aether ganz unlöslich, auch nichts von dem krystallinischen Körper enthält. Nach dem Verhalten beim Erhitzen im Vacuum ist es nicht wahrscheinlich, dass ein »Isomeres« des Methylenanilins vorliegt. Es tritt, nachdem zwischen 180—185° bei 18 mm Druck ein farbloses, in Salzsäure grösstentheils lösliches Oel überdestillirt ist, Zersetzung ein. R = CH₃O.C₆H₄. Schmp. 52° (Eberhardt und Welter³⁾); Schmp. 156—157° (Senier und Goodwin); Schmp. 135° bezw. ölig

1) Journ. Chem. Soc. S1, 280 [1902].

2) Vergl. diese Berichte 23, 2056 [1890].

3) Vergl. hierzu und zu den folgenden Autoren die Literatur in Beilstein's Handbuch.

mit Sdp. oberhalb 350° (Grünhagen). Den Anspruch auf den Namen »Methylen-di-*o*-toluidin« kann nur der Körper vom Schmp. 52° machen, den wir nach Eberhardt und Welter, sowie nach Eibner erhalten haben.

Das Präparat von Senier und Goodwin haben wir ebenfalls dargestellt und vorläufig constatirt, dass es im Vacuum glatt destillirt. Ob in ihm vielleicht die tertiäre Base $[\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CH}_2]_n$ vorliegt, müssen specielle Versuche entscheiden.

R = *m*- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$. Oel, Sdp. 220 — 222° ; Sdp. 146° unter Zersetzung bei 13 mm Druck (Bischoff und Reinfeld); gelb, amorph, Schmp. 78° bezw. 160° , nicht analysirt (Senier und Goodwin).

R = *p*- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$, Schmp. 89° (Eibner), von uns bestätigt. — Schmp. 149 — 150° (Senier und Goodwin, nach deren Verfahren wir vorläufig Körper vom Schmelzintervall 198 — 210° erhalten haben). — Syrup, Sdp. (Zers.) oberhalb 350° ; amorphes Pulver, Schmp. gegen 156° (Grünhagen). Hier müssen besondere Versuche Klärung schaffen.

R:	ortho: Schmp.	meta: Schmp.	para: Schmp.
$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$	84°	53°	265°
$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$	195°	214°	244°
$\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$	158°	129°	167 — 168°
$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$	86°	—	66°
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$	—	—	89°

10. Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel: Zur Kenntniss des Phenylazoäthyls.

(Eingegangen am 12. December 1902.)

Zur Prüfung der Frage, ob auch die Atomgruppe (N:N) in ähnlicher Weise wie die Combination (C:C) auf geeignet gelagerte Wasserstoffatome »activirend« wirke, haben wir den gemischten Azokohlenwasserstoff von der Formel, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, der Einwirkung des Diazobenzols und der salpetrigen Säure (des Amylnitrits) ausgesetzt und im ersten Fall Phenylazoformazyl (I), im zweiten Phenylazoacetaldoxim (II) erhalten:



In diesem Versuchsergebniss eine Bestätigung der Activirungshypothese zu erblicken, ist indess unzulässig, weil sich Phenylazoäthyl unter dem Einfluss der von uns benutzten Agentien (Salzsäure resp.