

0.2444 g Sbst.: 0.6466 g CO₂, 0.124 g H₂O. — 0.2506 g Sbst.: 15 ccm N (23°, 756 mm).

C₂₅H₂₄O₄N₂. Ber. C 72.11, H 5.77, N 6.73.

Gef. » 72.15, » 5.64, » 6.71.

Wird der Körper am Rückflusskühler mit Jodmethyl erhitzt, so löst er sich darin auf, jedoch findet auch bei mehrstündigem Erhitzen keine Einwirkung statt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das unveränderte Anilin ab. Lässt man das Jodmethyl bei 100° im geschlossenen Rohr einwirken, so erleidet das Anil Zersetzung zu einer zähen, schmierigen Masse, die sich leicht in Alkohol auflöst. Es konnte daraus kein brauchbares Reactionsproduct gewonnen werden.

278. Martin Freund und Franz Becker:

Ueber die Anile der Methoxybenzaldehyde und ihr Verhalten gegen Jodmethyl¹⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]
(Eingeg. am 28. April 1903; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

o-Methoxybenzyliden-anilin, (CH₃O)¹C₆H₄(CH:N.C₆H₅)².

Der zur Darstellung des Anils benutzte *o*-Methoxybenzaldehyd wurde aus dem Natriumsalz des Salicylaldehyds und Jodmethyl nach der Vorschrift von Voswinckel²⁾ gewonnen. Der sorgfältig von jeder Spur Salicylaldehyd befreite Methyläther wurde mit der nöthigen Menge Anilin versetzt, wobei sich unter starker Erwärmung und Wasserabscheidung das Anil bildete. Durch Zugabe von Aether wurde dasselbe gelöst, die ätherische Schicht im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdampft. Der Rückstand wurde im Vacuum destillirt, da das Anil beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck leicht unter Dunkelfärbung verharzt. Das reine Anil, das bisher noch nicht beschrieben ist, ging unter einem Druck von 30 mm bei 235—236° als ein dickflüssiges, rothgelbes Oel über.

0.3322 g Sbst.: 19 ccm N (15°, 762 mm).

C₁₄H₁₃ON. Ber. N 6.63. Gef. N 6.72.

Wurde das Anil (30 g) 3—4 Stunden mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler erwärmt, so entstand eine zähe, dickflüssige Masse, die beim Erkalten fast fest wurde. Sie löste sich leicht in

¹⁾ Vergl. die voranstehende Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte 15, 2024 [1882].

Alkohol und hinterblieb nach dessen Verdunsten in Form eines dunkelbraunen Syrups. Um den Aldehyd resp. die Aldehyde aus dieser Masse freizumachen, wurde sie nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls ca. $\frac{1}{2}$ Stunde mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Wasserdampf destillirt. Ein grosser Theil des Einwirkungsproductes blieb hierbei als ein harziger Klumpen im Destillationskolben zurück. Das Oel im Destillat wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung zwei Mal mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, um etwa vorhandenen Salicylaldehyd zu isoliren. Im Rückstand der ätherischen Lösung waren 5 g unveränderter Salicylaldehydmethyläther. Die alkalische Flüssigkeit, die den zurückgewonnenen *o*-Oxybenzaldehyd enthielt, wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieben 6 g eines Oeles zurück, das sich durch die Bildung eines gelben Natriumsalzes und durch den Schmelzpunkt 142° des Phenylhydrazons¹⁾ als Salicylaldehyd zu erkennen gab. Von 11 g zurückgewonnenen Oeles waren also 5 g unveränderter Methoxybenzaldehyd und 6 g, also mehr als die Hälfte, Salicylaldehyd, der sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Anil seines Methyläthers zurückgebildet hatte.

m-Methoxybenzyliden-anilin.

m-Methoxybenzaldehyd, der aus *m*-Oxybenzaldehyd nach den Angaben von Tiemann und Ludwig²⁾ bereitet war, wurde genau in derselben Weise wie die *o*-Verbindung in das Anil verwandelt. Dasselbe destillirte unter 18 mm Druck bei $223-225^{\circ}$ als eine hellgelbe, dicke, ölige Flüssigkeit über.

0.3146 g Sbst.: 18.6 ccm N (18° , 750 mm).

$C_{14}H_{13}ON$. Ber. N 6.63. Gef. N 6.74.

33 g des *m*-Methoxybenzylidenanilins wurden in gleicher Weise wie das Anil der *o*-Verbindung mit Jodmethyl am Rückflusskühler mehrere Stunden erwärmt, bis die dunkel gefärbte Masse ziemlich fest war. Nach dem Verjagen des Jodmethyls wurde sie einige Zeit auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure digerirt, der in Freiheit gesetzte Aldehyd mit Wasserdampf überdestillirt und mit Aether aufgenommen. Der wässrige Inhalt des Kolbens, in welchem auch hier eine pechartige Masse zurückgeblieben war, wurde ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit der Ersten vereinigt. Zur Entfernung von etwa vorhandenem freiem *m*-Oxybenzaldehyd wurde die ätherische Flüssigkeit mit verdünnter Natronlauge behandelt

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte 17, 575 [1884].

²⁾ Diese Berichte 15, 1048 [1882].

und darauf der Aether verdampft. Im Rückstand blieben 10 g unveränderten Methyläthers vom Sdp. 230°. Die alkalische Lösung wurde angesäuert und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben ein paar Kryställchen zurück, die sich in heissem Wasser lösten und den Schmp. 103° besaßen. Es waren also Spuren von *m*-Oxybenzaldehyd. Diese wurden auch bei Wiederholung des Versuchs beobachtet, jedoch in so geringer Quantität, dass sie kaum in Betracht kommen gegen die Menge des unveränderten Aethers, wogegen beim Salicylaldehyd mehr als die Hälfte des zurückgewonnenen Aldehydgemisches aus *o*-Oxybenzaldehyd bestand.

p-Methoxybenzyliden-anilin.

Zu diesen Versuchen wurde der käufliche Methyläther des *p*-Oxybenzaldehyds, der sog. Anisaldehyd, verwendet. Die Darstellung des Anils geschah nach den Angaben von Knoevenagel¹⁾, welcher über die Eigenschaften des Körpers keine weiteren Angaben macht; Schiff²⁾ beschreibt ihn als einen in goldgelben Schuppen krystallisirenden Körper. Wir erhielten beim Krystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln, Schmp. 63°, von denen zur Sicherstellung der Zusammensetzung eine Analyse gemacht wurde.

0.223 g Sbst.: 0.6514 g CO₂, 0.1208 g H₂O. — 0.2810 g Sbst.: 16.1 ccm N (16°, 760 mm).

C₁₄H₁₃NO. Ber. C 79.63, H 6.16, N 6.63.
Gef. » 79.67, » 6.02, » 6.68.

Das Anil löst sich in überschüssigem Jodmethyl leicht auf; erhitzt man die Lösung zum Kochen, so scheiden sich schon nach kurzer Zeit gelbe Krystalle aus, deren Menge sich bei längerem Erwärmen vermehrt. Die zuerst abgeschiedenen Krystalle lassen sich auf Thon trocken abpressen und zeigen den Schmp. 150—160°. Erwärmt man 3–4 Stunden und lässt dann erkalten, so bildet sich eine feste Masse, die, nach dem Zerkleinern auf Thon gebracht, verschmiert und erst nach einigem Stehen an der Luft trockne Krystalle zurücklässt. Wird das Reactionsproduct mit Alkohol angerieben und auf Thon gebracht, so erhält man rothgelbe Krystalle vom Schmp. 180°; sie lösen sich leicht beim Erwärmen in Methyl- und Aethyl-Alkohol und krystallisiren daraus in Form gelber Stäbchen, die zu Büscheln vereinigt sind. Ihr Schmp. ist 183—184°. Auch in heissem Wasser ist der Körper löslich und scheidet sich aus der wässrigen Lösung allmählich in blassgelben Nadelchen aus. Er löst sich ausserdem in Aceton und Chloroform, dagegen nicht in Aether, Benzol, Ligroin. Durch Natronlauge

¹⁾ Diese Berichte 31, 1606 [1898].

²⁾ Ann. d. Chem. 150, 195, Ann.

wird er in das Anil zurückverwandelt. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass in dem gelben Körper das jodwasserstoffsäure Salz des Anils vorliegt. Die Analyse bestätigte diese Vermuthung.

0.2666 g Sbst.: 0.488 g CO₂, 0.1038 g H₂O. — 0.2404 g Sbst.: 9.6 ccm N (16.5°, 759 mm).

C₁₄H₁₄ONJ. Ber. C 49.56, H 4.14, N 4.14.

Gef. » 49.92, » 4.33, » 4.64.

Zum Vergleich wurde das jodwasserstoffsäure Salz des Anils hergestellt, indem dieses durch Erwärmen in Jodwasserstoffsäure gelöst wurde. Beim Erkalten krystallisirte das Jodid in gelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Dieses Hydrojodid des Anils erwies sich als identisch mit der Verbindung, die aus dem Einwirkungsproduct von Jodmethyl auf das Anil erhalten wurde. Da die Erklärung der Entstehung des jodwasserstoffsäuren Salzes aus Anil und Jodmethyl Schwierigkeiten bereitet, eher die Bildung des Additionsproductes von Jodmethyl und dem Anil zu erwarten war, so wurde nach diesem in dem ursprünglichen Reactionsproducte gesucht. Durch Anreiben desselben mit Benzol wurde das unveränderte Anil gelöst, doch zeigte der Rückstand beim Aufstreichen auf Thon dasselbe Verhalten wie vorher: er verschmierte und wurde erst nach einiger Zeit fest. Diese Eigenschaft wies jedoch nur, wie schon oben erwähnt, das durch längere Einwirkung von Jodmethyl auf das Anil ohne Anwendung eines Lösungsmittels erhaltene Reactionsproduct auf. Die durch kürzeres Erwärmen, sowie bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel gewonnenen Krystalle zeigten nicht die Neigung, zu einer zähen Masse zu zerfliessen. Wurden grössere Mengen von Anil in benzolischer Lösung mit Jodmethyl erwärmt, so erhielt man Reactionsproducte mit wechselnden Schmelzpunkten (150—160°). Beim Umkrystallisiren aus wasserfreiem Alkohol stiegen die Schmelzpunkte, und nach zweimaligem Umkrystallisiren schmolzen die Körper bei 183°. Von dem ursprünglichen Körper vom Schmp. 155° wurde eine Analyse ausgeführt, die jedoch keine Aufklärung über die Zusammensetzung der Substanz gab. (Gef. C 47.2, H 4.55.)

Wurde das Anil in viel Benzol gelöst, z. B. 2 g in 100 ccm, mit Jodmethyl erwärmt, so schieden sich geringe Mengen des gelben Salzes in schönen Täfelchen aus, die bei 178° schmolzen. Die Analyse ergab Werthe, die sich denen des Hydrojodides näherten.

0.2754 g Sbst.: 0.492 g CO₂, 0.0948 g H₂O.

C₁₄H₁₄ONJ. Ber. C 49.56, H 4.13.

Gef. » 48.72, » 3.93.

Man hat es in allen diesen Fällen wohl mit verunreinigtem Hydrojodid zu thun, die Natur der Beimengungen konnte aber nicht festgestellt werden.

Um zu sehen, ob ein Theil des *p*-Methoxybenzaldehyds bei der Behandlung seines Aniles mit Jodmethyl die Methylgruppe abgespalten habe, wurde eine Portion des Einwirkungsproductes mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 1 Stunde lang erwärmt, wodurch das Anil zerlegt wurde. Die saure Flüssigkeit wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein Oel zurück, von dem durch Digeriren mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung das Phenylhydrazon dargestellt wurde. Der Schmp. 120° dieses Hydrazons kennzeichnet es als dasjenige des Anisaldehyds¹⁾. Die alkalische Flüssigkeit wurde angesäuert, die entstandene Trübung mit Aether aufgenommen und der Aether verdunstet. Es blieb eine geringe Menge eines Oeles zurück, das sich nicht in Natronlauge löste und ein Phenylhydrazon vom Schmp. 120° gab. Es war demnach eine Spur Anisaldehyd, die beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit der stark verdünnten Natronlauge in diese übergegangen war.

279. Rud. Wegscheider: Ueber die Tautomerie der *o*-Aldehydsäuren.

(Eingeg. am 30. April 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Die Opiansäure hat nach Ostwald¹⁾ die Affinitätsconstante 0.0882. Nach allen vorliegenden Erfahrungen wirkt der Eintritt der Nitrogruppe immer verstärkend auf die sauren Eigenschaften, bezw. erhöhend auf die Affinitätsconstante. Die Nitroopiansäure, der nach Liebermann²⁾ die Stellung $\text{COH} : \text{COOH} : \text{OCH}_3 : \text{OCH}_3 : \text{NO}_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$ zukommt, zeigt nun aber ein sehr unerwartetes Verhalten. Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, die ich ausgeführt habe und durch Hrn. Dr. Hans Süss genauer wiederholen liess, haben die Affinitätsconstante 0.00029 ergeben, d. h. ein Sechstel der Constante der Essigsäure. Die Nitroopiansäure ist also nicht nur keine stärkere Säure als die Opiansäure, sondern sie ist in wässriger Lösung eine sehr schwache Säure. Eine so kleine Constante ist, wie ich glaube, bei zweifellosen Carbonsäuren, die nicht zugleich eine basische Gruppe enthalten, überhaupt nicht beobachtet worden. Die Constante der Nitroopiansäure ist sogar kleiner als die der Dehydracetsäure (0.00053)³⁾ und des

¹⁾ Rudolph, Ann. d. Chem. 248, 103.

²⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 3, 268 [1889].

³⁾ Diese Berichte 19, 352 [1886].

⁴⁾ Ostwald, Zeitschr. für physik. Chem. 3, 400 [1889].