

133. F. Ullmann und Burkhard Frey¹⁾: Ueber die Herstellung von *p*-Alkylaminobenzaldehyden.

(Eingegangen am 20. Februar 1904.)

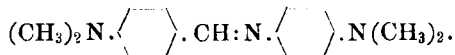
Gelegentlich der Darstellung der Aminoacridiniumverbindungen²⁾ wurde eine ganze Reihe technischer Acridinfarbstoffe auf ihren eventuellen Gehalt an Ammoniumverbindungen geprüft. Bei diesen Untersuchungen fanden wir ein Product, das ähnlich wie die Acridinfarbstoffe anfärbte, aber nicht deren charakteristische Reactionen zeigte.

Dieser Farbstoff erregte unser lebhaftes Interesse, und wir versuchten, ihn abzubauen und durch Darstellung von Spaltungsproducten einen Einblick in seine Constitution zu gewinnen.

Hierbei beobachteten wir das Auftreten von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, und der Farbstoff selbst erwies sich als ein Condensationsproduct dieses Aldehydes mit einer aromatischen Base. Er gehörte also zur Klasse der Azomethinverbindungen, auf deren Farbstoffcharakter zuerst H. Weil³⁾ hingewiesen hat.

Der erste Vertreter dieser Farbstoffe ist das von Möhlau⁴⁾ durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf eine stark salzsaure Lösung von Dimethylanilin erhaltene »Rubifuscin«. Dasselbe wurde zuerst als ein Acridinderivat aufgefasst⁵⁾. Später erst erkannte F. Bender⁶⁾ die Constitution des Rubifuscins, indem er dasselbe in *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und *p*-Phenylendiamin aufspaltete und des weiteren durch Vermischen von salzsaurem *p*-Phenylendiamin (1 Mol.) mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (2 Mol.) den Farbstoff wieder aufbaute.

R. Möhlau und E. Fritzsche fanden ferner, dass sich das Rubifuscin in besserer Ausbeute aus Nitrosodimethylanilin, Dimethylanilin und Salzsäure darstellen lässt, wenn man Formaldehyd dem Reaktionsgemisch zusetzt. Jedoch entsteht hierbei noch eine neue Base, das Octomethyltetramidophenylacridin. Dasselbe ist aber nach den Untersuchungen von Bender die Benzylidenverbindung aus Dimethylaminobenzaldehyd und *p*-Aminodimethylanilin, der folgende Formel zukommt:



Dieses Anhydro-*p*-dimethylaminobenzaldehyd-*p*-aminodimethylanilin lässt sich nun nicht wie seine Muttersubstanz, das Benzylidenanilin, durch Kochen mit verdünnten Säuren in seine Componenten zerlegen.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation des Hrn. B. Frey, Genève 1903.

²⁾ F. Ullmann und E. Naef, diese Berichte 33, 2470 [1900]; F. Ullmann und A. Maric, diese Berichte 34, 4307 [1901].

³⁾ Diese Berichte 27, 3317 [1894]. ⁴⁾ ibid. 16, 2279 [1883].

⁵⁾ Diese Berichte 26, 1036 [1893]. ⁶⁾ ibid. 28, 110 [1895].

Beim Kochen der rothen, salzsauren Lösung der Base tritt zwar Entfärbung ein, jedoch condensirt sich beim Erkalten der Flüssigkeit das *p*-Aminodimethylanilin wieder mit dem *p*-Dimethylaminobenzaldehyd zur vorstehenden Verbindung. F. Bender hat zwar angegeben, dass eine Aufspaltung der salzsauren Benzylidenverbindung beim längeren Kochen mit viel Wasser eintritt. Dies gelingt aber, wie wir uns überzeugt haben, nur bei Verwendung kleiner Quantitäten und auch da nicht vollständig.

Wie wir fanden, kann man aber, aus der Benzylidenverbindung den Aldehyd abscheiden, wenn man dafür Sorge trägt, dass das *p*-Aminodimethylanilin in eine Verbindung übergeführt wird, die sich nicht mehr mit dem Aldehyd condensiren kann. Mit anderen Worten, die freie Aminogruppe des *p*-Aminodimethylanilins muss abgefangen resp. gebunden werden.

Dies kann man auf folgende Art und Weise ausführen.

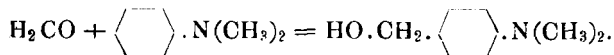
a) Man lässt auf die Lösung der Base in verdünnter Säure salpetrige Säure einwirken, wodurch das *p*-Aminodimethylanilin diazotirt wird und der in Freiheit gesetzte *p*-Dimethylaminobenzaldehyd auf Zusatz von Natriumacetat ausfällt.

b) Behandelt man eine Lösung der Base in verdünnter Essigsäure mit Formaldehyd, so liefert dieser mit dem Aminodimethylanilin eine Methylenverbindung (Schiff'sche Base), die löslich ist, während der Aldehyd sich ausscheidet.

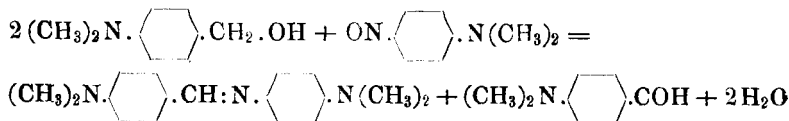
Handelt es sich schliesslich um die Darstellung der Phenylhydrazone oder Oxime der Alkylaminobenzaldehyde, so ist es nicht nöthig, die Benzylidenverbindung nach einer der beiden Methoden erst aufzuspalten, sondern man kann dieselbe direct mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin in bekannter Weise behandeln, wobei in annähernd quantitativer Ausbeute die entsprechenden Derivate sich bilden.

Da diese Benzylidenverbindungen sich meist in vorzüglicher Ausbeute aus den entsprechenden Alkylanilinen bilden, so haben wir jetzt eine einfache Methode, um die Alkylaniline und deren Homologe glatt in die entsprechenden, bis jetzt recht schwierig zugänglichen Alkylaminobenzaldehyde überzuführen.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf alkylirte Aniline bei Gegenwart von Salzsäure bilden sich zuerst unter Anlagerung von Formaldehyd die entsprechenden Alkohole:



Dieselben werden vom Nitrosodimethylanilin zu dem entsprechenden Aldehyd oxydirt, der sich mit dem gleichzeitig gebildeten *p*-Aminodimethylanilin zur Anhydrobase vereinigt:



Da man die Reaction mit überschüssigem Nitrosodimethylanilin ausführt, das durch Salzsäure nach den Beobachtungen von R. Möhlau¹⁾ in Aminodimethylanilin verwandelt wird, so wird auch das nach vorstehender Gleichung gebildete zweite Molekül Dimethylaminobenzaldehyd ebenfalls als Benzylidenverbindung theilweise abgeschieden.

Wir haben auf diese Weise Aethylanilin, Dimethyl-, Diäthyl- und Methyl-äthyl-Anilin, Methyl- und Aethyl-*o*-Toluidin, sowie das *m*-Chlor-dimethylanilin leicht in die entsprechenden Aldehyde verwandeln können.

Experimenteller Theil.

4-Aethylamino-benzaldehyd.

Die Herstellung dieses Aldehydes aus dem, bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf ein Gemisch von Aethylanilin, Salzsäure und Formaldehydlösung entstehenden Condensationsproduct, gelingt ausnahmsweise nicht sehr gut nach den in der Einleitung angegebenen Methoden.

Wir fanden aber, dass die Benzylidenverbindung beim Behandeln mit Sulfanilsäure sich leicht in 4-Aethylaminobenzylidensulfanilsäure verwandeln lässt und diese beim Kochen mit Alkali Aethylaminobenzaldehyd liefert unter gleichzeitiger Regenerirung von Sulfanilsäure.

Für die Herstellung des 4-Aethylaminobenzyliden-4'-aminodimethylanilins werden 10 g Aethylanilin in 12 cem 37-procentiger Salzsäure gelöst, 8 cem 40-procentiger Formaldehydlösung hinzugefügt und in die heisse Flüssigkeit 12.7 g salzsaures Nitrosodimethylanilin auf einmal hinzugefügt. Unter lebhafter Reaction färbt sich die Lösung roth, und die gebildete Benzylidenverbindung scheidet sich als salzsaures Salz in rothen Nadeln beim Erkalten der Flüssigkeit aus. Dieselben werden filtrirt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet (19.7 g).

18 g dieses Chlorhydrates werden in ganz verdünnter Salzsäure gelöst und eine warme, wässrige Lösung von 8 g Sulfanilsäure hinzugefügt. Sofort scheidet sich die 4-Aethylaminobenzylidensulfanilsäure als rothbraunes, krystallinisches Pulver aus, das filtrirt und gewaschen wird. Man schlämmt es hierauf mit Wasser an, fügt 20 cem 10-procentiger Natronlauge hinzu und erhitzt einige Zeit

¹⁾ Diese Berichte 19, 2010 [1886].

zum Sieden, bis die Lösung sich fast entfärbt hat. Beim Erkalten scheidet sich der Aethylaminobenzaldehyd in Form von Oeltropfen aus, die alsbald krystallinische Structur annehmen. Durch Krystallisation aus Benzol-Ligroin erhält man den 4-Aethylaminobenzaldehyd in Form von fast farblosen Nadeln, die bei 79° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 6.4 g.

Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether bei gewöhnlicher Temperatur. Siedendes Ligroin und heisses Wasser nehmen denselben ebenfalls auf.

0.1271 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 725 mm).

$C_9H_{11}ON$. Ber. N 9.40. Gef. N 9.32.

Die als Zwischenproduct erhaltene Aethylaminobenzylidensulfanilsäure bildet ein rothbraunes, in Wasser, Alkohol, Benzol und Aether unlösliches Krystallpulver. Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe auf, jedoch trübt sich die Lösung sehr bald unter Abscheidung von Aethylaminobenzaldehyd.

0.3180 g Sbst.: 0.2523 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{16}O_3N_2S$. Ber. S 10.4. Gef. S 10.69.

Das 4-Aethylaminobenzal-phenylhydrazin bildet sich beim Kochen einer Lösung von 1.5 g Aethylaminobenzaldehyd in 10 ccm eines Gemisches gleicher Theile Alkohol und Eisessig, mit 1.4 g Phenylhydrazin.

Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in gelben Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 178°, sind schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

0.1156 g Sbst.: 18 ccm N (15°, 728 mm).

$C_{15}H_{17}N_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.47.

Das 4-Aethylamino-benzaldoxim bildet, aus Benzol-Ligroin krystallisirt, schwach gelbe, bei 118° schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol, Benzol und Natronlauge, schwer in Ligroin löslich sind.

0.0957 g Sbst.: 15 ccm N (20°, 724 mm).

$C_9H_{12}N_2O$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.16.

4-Dimethylamino-benzaldehyd.

Als Ausgangsmaterial diente das von Möhlau und Fritzsche¹⁾ dargestellte Dimethylaminobenzyliden-aminodimethylanilin, dessen Darstellung wir wie folgt modificirten.

Zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von 5 g Dimethylanilin in 4 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung und 10 ccm rauchender Salzsäure giebt man 5 g salzsaures Nitrosodimethylanilin hinzu, das sich darin löst. Die

¹⁾ Diese Berichte 26, 1041 [1893].

Flüssigkeit färbt sich braun, die Temperatur steigt auf 115° , und die Masse geräth in lebhaftes Sieden. Nach beendigter Reaction scheidet sich das salzsaure Salz des obigen Condensationsproductes in rothen Nadeln aus, die filtrirt, etwas gewaschen und getrocknet werden (11.1 g). Durch Aufkochen des Salzes mit verdünnter Lauge färbt es sich gelb, und die abgeschiedene Base wird nach dem Filtriren, Waschen mit Wasser und Alkohol getrocknet. Sollte der Schmelzpunkt unterhalb 229° liegen, so krystallisirt man sie zweckmässig aus Dimethylanilin um. Die Ausbeute beträgt 7.6 g reines Product.

Behufs Gewinnung des Dimethylaminobenzaldehydes löst man 5 g Tetramethyldiaminobenzylidenanilin in 20 ccm 18-proc. Salzsäure, kühlt durch Hinzugabe von Eisstückchen auf 0° ab und fügt eine wässrige Lösung von 1.3 g Natriumnitrit hinzu. Die anfangs rothe Lösung färbt sich schwach grün, und sobald freie, salpetrige Säure nachweisbar ist, fällt man den Dimethylaminobenzaldehyd durch Zusatz von Natriumacetat als ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse aus (2.5 g = 80 pCt. der Theorie). Aus der Lösung lässt sich noch eine kleine Menge Aldehyd mittels Aether extrahiren. Durch Auflösen in verdünnter Bisulfitlösung und Wiederausfällen der filtrirten Lösung mit Alkali erhält man den Dimethylaminobenzaldehyd völlig rein in Gestalt farbloser, bei 73° schmelzender Blättchen (2 g).

Etwas höhere Ausbeuten erzielt man nach folgendem Verfahren. 2 g Benzylidenverbindung werden in 15 ccm 50-proc. Essigsäure gelöst und 5 ccm 40-proc. Formaldehydlösung hinzugefügt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit unter Rückfluss zum Sieden färbt sich die rothe Lösung alsbald gelb, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Dimethylaminobenzaldehyd, besonders beim Abkühlen, in farblosen, schönen, glänzenden Schuppen aus, die direct völlig rein sind (1.2 g = 95 pCt. der Theorie).

Der nach diesen Methoden gewonnene Aldehyd schmilzt bei 73° und ist völlig identisch mit der von Bössneck¹⁾ auf andere Weise dargestellten Substanz.

0.1204 g Sbst.: 10.6 ccm N (18° , 721 mm).

$C_9H_{11}ON$. Ber. N 9.41. Gef. N 9.59.

Das 4-Dimethylaminobenzal-phenylhydrazin bildet sich in vorzüglicher Ausbeute, wenn man 2 g Tetramethyldiaminobenzylidenanilin in einem Gemisch von 10 ccm Eisessig und 10 ccm Alkohol löst, 1.5 g Phenylhydrazin hinzufügt und unter Rückfluss kocht. Die rothe Lösung färbt sich nach ungefähr 5 Minuten gelb, und auf Zusatz von etwas Wasser scheidet sich beim Erkalten das Hydrazon in gelben Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 148° , sind gut löslich in Benzol und Aether, schwierig in Alkohol.

¹⁾ Diese Berichte 19, 1520 [1886].

0.0889 g Sbst.: 13.9 ccm N (17°, 731 mm).

$C_{15}H_{17}N_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.50.

Das 4-Dimethylamino-benzaldoxim wurde durch Kochen eines Gemisches von 2 g Benzylidenverbindung, 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 10 ccm Alkohol erhalten. Wenn die anfangs rothe Lösung gelb gefärbt erscheint, macht man mit Natronlauge alkalisch, filtrirt die mit Wasser stark verdünnte, gelbe Lösung und fällt das gebildete Oxim mit Essigsäure in gelben, alsbald krystallinisch werdenden Flocken aus. Dieselben werden aus Benzol-Ligroin krystallisirt und hierbei schöne, gelbe, glänzende Nadeln (1.3 g) von Dimethylaminobenzaldoxim erhalten. Dieselben schmelzen bei 144°, sind leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig und siedendem Alkohol. Ihre Eigenschaften stimmen völlig mit dem von O. Knoefler und P. Bössneck¹⁾ dargestellten Product überein.

0.1218 g Sbst.: 18.3 ccm N (15°, 732 mm).

$C_9H_{12}ON_2$. Ber. N 17.07. Gef. N 16.91.

Auch das von Möhlau und Fritzsche²⁾ dargestellte Disanhydrodimethyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-phenylendiamin lässt sich leicht mittels Formaldehyd nach der angeführten Methode aufspalten. Aus 2 g Base erhielten wir 1.4 g Dimethylaminobenzaldehyd, was einer Ausbeute von 89 pCt. der theoretisch möglichen entspricht.

4-Diäthylamino-benzaldehyd.

Das als Ausgangsmaterial dienende *p*-Diäthylaminobenzyliden-*p*-aminodimethylanilin ist bereits beschrieben³⁾. Wir stellten es aus 5 g Diäthylanilin, 10 ccm concentrirter Salzsäure, 4 ccm 40-proc. Formaldehydlösung und 5 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin her, nach der bei dem entsprechenden Dimethylaminoderivat beschriebenen Methode. Die rothe Reactionsflüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht, flüchtige Producte mit Wasserdampf abgeblasen und der braungelbe, feste Rückstand aus siedendem Alkohol krystallisirt. Die Base scheidet sich in grossen, glänzenden Krystallen aus, die bei 136° schmelzen und die von Möhlau angegebenen Eigenschaften besitzen. (Ausbeute 4.1 g.)

0.1345 g Sbst.: 16.6 ccm N (15°, 732 mm).

$C_{19}H_{25}N_3$. Ber. N 14.24. Gef. N 13.92.

Zur Darstellung des Diäthylaminobenzaldehyds aus dieser Benzylidenverbindung werden 5 g in 10 ccm Eisessig gelöst, 8—10 ccm Form-

¹⁾ Diese Berichte 20, 3195 [1887].

²⁾ Diese Berichte 26, 1038 [1893]; 31, 2254 [1898].

³⁾ Diese Berichte 31, 2253 [1898].

aldehydlösung hinzugefügt, worauf man unter Rückfluss erwärmt, bis die Lösung gelb wird. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Aldehyd in Form von Oeltropfen aus, die beim Abkühlen fest werden. Man zieht das Ganze mit Aether aus und destillirt das Lösungsmittel ab, wobei der Diäthylaminobenzaldehyd als ölige, alsbald krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt (2.7 g), die behufs Reinigung aus siedendem Wasser krystallisirt wird. Das so gereinigte Product bildet schwach gelb gefärbte, bei 41° schmelzende Nadeln, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und in allen Eigenschaften mit der von Bössneck¹⁾ dargestellten Substanz übereinstimmen.

0.1072 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{11}H_{15}ON$. Ber. N 7.91. Gef. N 8.10.

Das 4-Diäthylaminobenzal-phenylhydrazin aus der Benzylidenverbindung (1 g) auf die, bei dem Dimethylaminoderivat beschriebenen Methode gewonnen, bildet schöne, gelbbraune Nadeln, die bei 103° schmelzen und sich beim Aufbewahren zersetzen. Sie sind löslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe. Die Ausbeute beträgt 1.2 g.

0.0912 g Sbst.: 13.1 ccm N (15°, 731 mm).

$C_{17}H_{21}N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 16.12.

Das 4-Diäthylamino-benzaldoxim entsteht durch Kochen von 2 g Benzylidenverbindung, 1 g salzsaurem Hydroxylamin mit 15 ccm Alkohol bis zur Gelbfärbung. Das auf bekannte Weise daraus isolirte Oxim schmilzt bei 93°. Es ist löslich in Alkohol, Benzol und Aether, fast unlöslich in Ligroin.

0.1264 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{11}H_{16}N_2O$. Ber. N 14.58. Gef. N 14.81.

4-Methyläthylamino-benzaldehyd.

Beim Erhitzen von 10 g Methyläthylanilin, 10 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung und 20 ccm Salzsäure erhält man eine klare Lösung, in die 10 g salzsaures Nitrosodimethylanilin eingetragen werden, wobei sich die öfters beschriebene heftige Reaction abspielt. Das rothe Reactionsproduct wird mit Sodalösung bis zur Gelbfärbung versetzt, filtrirt, gewaschen, gepresst und mit wenig Alkohol aufgeköcht. Es hinterbleibt das 4-Methyläthylaminobenzyliden-4-aminodimethylanilin als gelbes Pulver (11 g) das aus Benzol krystallisirt wird. Es bildet feine, gelbe, bei 216° schmelzende Nadeln, die schwer

¹⁾ Diese Berichte 19, 396 [1886].

von siedendem Alkohol, gut von Benzol und Dimethylanilin gelöst werden. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser roth wird.

0.1325 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{18}H_{23}N_3$. Ber. N 14.95. Gef. N 15.21.

Für die Herstellung des Aldehydes ist es unnöthig, die gereinigte Benzylidenverbindung zu verwenden; vielmehr kann man das aus 10 g Methyläthylanilin erhaltene Rohproduct mit Alkohol, 15 ccm Eisessig und 16 ccm Formaldehydlösung bis zur Gelbfärbung unter Rückfluss kochen, hierauf mit Wasser verdünnen, den ausgeschiedenen, öligen Methyläthylaminobenzaldehyd mit Aether extrahiren und den nach Destillation des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstand durch Destillation im Vacuum reinigen.

Derselbe siedet bei 180° unter einem Druck von 20 mm. Er bildet ein anfangs schwach gelb gefärbtes Oel, das bald krystallinisch erstarrt und dann bei 14° schmilzt. Die Krystalle sind in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht, in warmem Wasser schwer löslich.

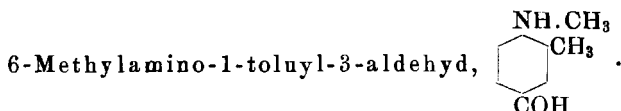
0.2186 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 724 mm).

$C_{10}H_{13}NO$. Ber. N 8.59. Gef. N 9.14.

Das 4-Methyläthylbenzal-phenylhydrazin, aus der Benzylidenverbindung gewonnen, bildet nach der Krystallisation aus Methylalkohol braungelbe Nadeln, die bei 114° schmelzen, gut in Alkohol und Benzol löslich sind.

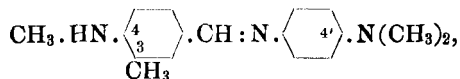
0.1300 g Sbst.: 19.4 ccm N (15°, 731 mm).

$C_{16}H_{19}N_3$. Ber. N 16.60. Gef. N 16.81.



Das als Ausgangsmaterial dienende

4-Methylamino-3-methylbenzyliden-4'-dimethylaminoanilin,



wurde wie folgt gewonnen:

In die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 10 g Monomethyl-*o*-toluidin, 12 ccm rauchender Salzsäure und 8 ccm Formaldehydlösung von 40 pCt., trägt man 12.5 g salzsaures Nitrosodimethylanilin ein, wobei unter lebhafter Reaction sich die Flüssigkeit roth färbt und beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt, der filtrirt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen wird (17 g).

Die aus dem Chlorhydrat mit Sodalösung gewonnene Base ist gelb, krystallisirt aus Alkohol in gelbgrünen, kleinen Prismen, die bei 162° schmelzen, gut in siedendem Alkohol, Benzol und Dimethylanilin löslich sind. Ligroïn nimmt dieselben nicht auf.

0.1270 g Sbst.: 17.7 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{17}H_{21}N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.51.

Behufs Ueberführung in den Methylamino-*m*-toluylaldehyd werden 8 g vorstehender Base in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig gelöst, 10 ccm Formaldehydlösung hinzugefügt, einige Zeit aufgeköcht und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt. Der Methylamino-toluylaldehyd scheidet sich hierbei in fast farblosen, feinen, glänzenden Nadeln aus, die nach dem Waschen mit Wasser direct völlig rein sind (4.5 g). Sie schmelzen bei 115°, sind gut löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur. Ligroïn löst auch in der Siedehitze nur sehr wenig. In Wasser ist der Aldehyd nur bei Siedetemperatur löslich und scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen wieder aus.

0.1970 g Sbst.: 0.5222 g CO_2 , 0.1308 g H_2O . — 0.1589 g Sbst.: 13.1 ccm N (14°, 734 mm).

$C_9H_{11}NO$. Ber. C 72.48, H 7.38, N 9.40.

Gef. » 72.29, » 7.37, » 9.45.

Das 6-Methylamino-1-methyl-3-benzal-phenylhydrazin ist aus der Benzylidenverbindung auf die bereits beschriebene Art und Weise gewonnen worden. Es bildet gelbe, bei 124° schmelzende Nadeln, die gut in Benzol und heissem Alkohol, wenig in Ligroïn löslich sind.

0.1008 g Sbst.: 16.8 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{15}H_{17}N_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.55.

6-Aethylamino-1-toluyl-3-aldehyd.

Wir haben für die Herstellung des vorstehenden Aldehyds die hierfür nöthige Benzylidenverbindung nicht erst rein dargestellt, sondern die aus 10 g Monoäthyl-*o*-toluidin, 8 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung, 12 ccm 35-procentiger Salzsäure, 13 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin erhaltene rothe Reactionsmasse mit Natronlauge alkalisch gemacht, und die ausgeschiedene halbfeste Masse mit Wasser durch Decantation gewaschen. Dieselbe wurde dann in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig gelöst, mit 8 ccm Formaldehydlösung versetzt und so lange erhitzt, bis die Lösung gelb erschien. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann der Aethylaminotoluylaldehyd krystallinisch aus. Derselbe wird durch Krystallisation aus Benzol-Ligroïn gereinigt. Man erhält auf diese Weise schwach gelbe,

glänzende Prismen (9.5 g), die bei 69.5° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, schwer löslich in Ligroin und Wasser. Eisessig löst mit schwach gelber Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Aldehyd zum grössten Theile wieder aus.

0.2130 g Sbst.: 16.2 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{10}H_{13}NO$. Ber. N 8.66. Gef. N 8.59.

Das Phenylhydrazon, aus dem Aldehyd dargestellt, bildet schwach gelbe, bei 95° schmelzende, sich beim Aufbewahren allmählich zersetzende Nadeln, die leicht in Benzol und Aether, schwer in Ligroin löslich sind.

0.1260 g Sbst.: 18.8 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{16}H_{19}N_3$. Ber. N 16.60. Gef. N 17.00.

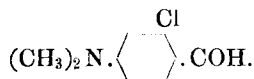
Das Oxim bildet farblose, bei 82° schmelzende Blättchen, die gut in Benzol, Alkohol, Aether und wässrigen, kaustischen Alkalien, schwer in Ligroin löslich sind.

0.1184 g Sbst.: 16.6 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{10}H_{14}N_2O$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.81.

Versuche, Dimethyl- und Diäthyl-*o*-Toluidin auf dieselbe Weise in die entsprechenden Aldehyde überzuführen, verliefen resultatlos.

2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd,



Derselbe entsteht in guter Ausbeute, wenn man 2.3 g *m*-Chlor-dimethylanilin, 3 ccm concentrirte Salzsäure, 2 ccm 40-procentige Formaldehydlösung in bekannter Weise mit 3.2 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin condensirt und die mit Sodalösung aus der rothen Reactionsflüssigkeit abgeschiedene gelbe Benzylidenverbindung in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig löst und durch Kochen mit Formaldehydlösung spaltet. Beim Verdünnen der gelben Lösung mit Wasser scheiden sich Oeltropfen aus, die alsbald krystallinische Structur annehmen. Durch Krystallisation aus Ligroin erhält man den Chlor-dimethylaminobenzaldehyd (2.1 g) in fast farblosen, bei 82° schmelzenden Nadeln, die in Alkohol, Benzol und Aether leicht, in siedendem Wasser schwer löslich sind.

0.1958 g Sbst.: 13.4 ccm N (14°, 742 mm).

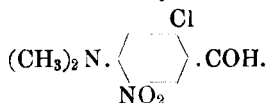
$C_9H_{10}OCl$. Ber. N 7.63. Gef. N 7.84.

Das 2-Chlor-4-dimethylamino-benzal-phenylhydrazin bildet gelbe, bei 122° schmelzende Nadeln, die leicht von kaltem Benzol und siedendem Alkohol mit gelber Farbe gelöst werden.

0.1170 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 741 mm).

$C_{15}H_{16}N_3Cl$. Ber. N 15.36. Gef. N 15.32.

2-Chlor-5-nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd,



Dieser ausserordentlich gut krystallisirende Aldehyd bildet sich in vorzüglicher Ausbeute bei der Nitrirung des Chlordimethylaminobenzaldehyds. Die Nitrogruppe greift höchst wahrscheinlich in die 5-Stellung ein, da diese Nitroverbindung ein leicht bewegliches Chloratom enthält.

5 g Chlordimethylaminobenzaldehyd werden in 30 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei 10° mit einem Gemisch von 2.8 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und 10 g concentrirter Schwefelsäure nitriert. Nach einstündigem Stehen giesst man die Lösung auf 150 g Eis, filtrirt den in gelben Flocken ausgeschiedenen Chlornitrodimethylaminobenzaldehyd ab und krystallisirt ihn nach dem Trocknen aus siedendem Eisessig um.

Man erhält so schöne, grosse, gelbe Prismen (5.5 g), die bei 125° schmelzen. Sie sind schwierig löslich in heissem Alkohol, gut in Benzol und Eisessig, und werden von Ligroin fast nicht gelöst.

0.2012 g Sbst.: 0.3476 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 17.2 ccm N (16°, 725 mm).

C₉H₉N₂O₃Cl. Ber. C 47.27, H 3.94, N 12.25.

Gef. » 47.11, » 4.03, » 12.36.

Das Chlor-nitro-dimethylamino-benzal-phenylhydrazin bildet schöne, rothviolette, bei 166° schmelzende Nadeln, die gut von siedendem Eisessig und Benzol mit orangerother Farbe, schwierig von Aether und Alkohol gelöst werden.

0.1078 g Sbst.: 17 ccm N (16°, 729 mm).

C₁₅H₁₅O₂N₄Cl. Ber. N 17.58. Gef. N 17.63.

Das Chlor-nitro-dimethylamino-benzaldoxim bildet orangerothe Nadeln, die nach dem Krystallisiren aus Benzol-Ligroin bei 178° schmelzen. Sie lösen sich gut in Alkohol und Benzol mit orangegelber Farbe, schwer in Aether und sehr wenig in Ligroin auf. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist roth gefärbt.

0.1120 g Sbst.: 17.3 ccm N (18°, 728 mm).

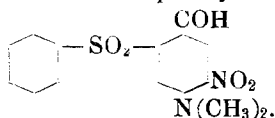
C₉H₁₀N₃O₃Cl. Ber. N 17.24. Gef. N 17.21.

Das Chlor-nitro-dimethylamino-benzylidenanilin bildet sich beim Kochen unter Rückfluss von 1 g Chlornitrodimethylaminobenzaldehyd mit 0.5 g Anilin und 10 ccm Alkohol. Nach einer Stunde ist die Lösung intensiv roth gefärbt, und es scheiden sich daraus beim Erkalten ziegelrothe Nadeln aus (1.2 g), die bei 118° schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol, Aether und Benzol mit orangegelber Farbe auf und werden von Ligroin nicht aufgenommen.

0.1167 g Stbst.: 14.4 ccm N (14°, 725 mm).

$C_{15}H_{14}N_2O_2Cl$. Ber. N 13.84. Gef. N 13.88.

4-Nitro-dimethylamino-1-diphenylsulfon-2-aldehyd ¹⁾,



Dieses Sulfon entsteht beim Erhitzen unter Druck auf 150° während drei Stunden von 8 g Chlornitrodimethylaminobenzaldehyd mit 5 g Benzolsulfinsäure, 2 g Natriumacetat und etwas Alkohol. Beim Erkalten haben sich in der Röhre gelbe Blättchen ausgeschieden, die filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Durch Auskochen mit Alkohol werden kleine Mengen Chlornitrodimethylaminobenzaldehyd entfernt, und es hinterbleiben 8.6 g Nitrodimethylaminodiphenylsulfonaldehyd. Durch Krystallisation aus siedendem Eisessig erhält man denselben in schönen, goldgelben Blättchen. Dieselben schmelzen bei 196°; sie sind unlöslich in Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig in der Siedehitze.

0.1850 g Stbst.: 0.3751 g CO_2 , 0.0765 g H_2O . — 0.1822 g Stbst.: 14.2 ccm N (20°, 730 mm). — 0.2235 g Stbst.: 0.1590 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Ber. C 55.55, H 4.32, N 8.64, S 9.56.

Gef. » 55.29, » 4.59, » 8.56, » 9.75.

Genf, Februar 1904. Universitätslaboratorium.

134. Carl Hell und H. Cohén: Ueber indolartige Condensationsproducte aus Anethol.

(Eingegangen am 22. Februar 1904.)

Bekanntlich ist das von Möhlau²⁾ aus Bromacetophenon (Phenacylbromid) und Anilin erhaltene Condensationsproduct ein *Pr*-Phenyl-indol, wie dies von L. Wolff³⁾ nach Analogie mit dem aus Anilin und β -Bromlävulinsäure erhaltenen Indol vermuthet und von E. Fischer und Schmidt⁴⁾ bestätigt wurde, und ebenso gehen andere halogenirte Ketone und Aldehyde, welche das Halogenatom an dem der Ketogruppe benachbarten Kohlenstoffatom enthalten, in In-

¹⁾ Dargestellt von G. Pastermadjan, Thèse, Genève 1900. F. Ullmann und G. Pastermadjan, Ueber eine neue Synthese aromatischer Sulfone, diese Berichte 34, 1150 [1901].

²⁾ Diese Berichte 15, 2482 [1882].

³⁾ Diese Berichte 21, 123 [1888].

⁴⁾ Diese Berichte 21, 1071 [1888].