

0.2084 g Sbst.: 0.6051 g CO₂, 0.1097 g H₂O.
 C₂₀H₁₅N₂O. Ber. C 79.41, H 5.99.
 Gef. » 79.13, » 5.90.

Diphenyl-tolyl-chloramidin.

Es wurde genau so verfahren wie bei der Darstellung des Triphenylchloramidins; verwandt wurden 10 g Diphenyltolylharnstoff und 8 g Phosphorpentachlorid. Der Körper destillirte unter 30 mm Druck bei 240—250° über. Aus Petroläther umkrystallisirt, schmolz das schneeweiss gefärbte Chloramidin bei 105—107°.

0.1979 g Sbst.: 0.0909 g AgCl. — 0.1552 g Sbst.: 17.7 ccm N (19°, 740 mm).

C₂₀H₁₇N₂Cl. Ber. Cl 11.05, N 8.75.
 Gef. » 11.36, » 9.15.

Das Chloramidin reagirt gleichfalls leicht mit Basen. Vorversuche ergaben, das beim Zusammentritt mit Anilin ein bisher nur ölig erhaltenes Product, mit *p*-Toluidin eine krystallisirte Base resultirt.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Hrn. Dr. J. v. Braun.

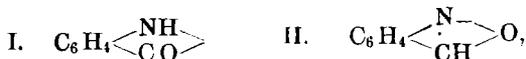
150. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthranil und *o*-Aminobenzaldehyd.

Ein Beitrag zur Geschichte des Anthranils.

[IX. Mittheilung über Anthranil.]

(Eingegangen am 27. Februar 1904.)

Durch eine Reihe innerhalb der letzten drei Jahre erschienener Arbeiten¹⁾ glaubte ich zwischen den beiden für das Anthranil in Betracht kommenden Formeln



so sicher zu Gunsten der zweiten entschieden zu haben, dass ich den theoretischen Theil meiner letzten Anthranil-Publication²⁾ mit den Worten schloss: »Ich hoffe, dass damit die Frage nach der Constitution des Anthranils auch von anderer Seite als erledigt betrachtet wird.« Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt; Hr. Gustav Heller³⁾ ver-

¹⁾ Diese Berichte 34, 3874, 4015 [1901]; 35, 1886, 3893 [1902]; 36, 819, 829, 836, 1611, 2042, 3645 [1903]; s. auch 32, 1675 [1899] und 36, 685 [1903].

²⁾ *ibid.* 36, 3648 [1903].

³⁾ *ibid.* 36, 4178 [1903].

öffentliche vor kurzem eine Mittheilung »Zur Geschichte des Anthranils«, in welcher er zum entgegengesetzten Resultat kommt wie ich und erklärt, »einen Beweis für das Vorhandensein der Ketongruppe im Anthranil, sowie auch für das der Imidogruppe — und damit für das Symbol I — gefunden« zu haben; diese Erklärung wird in so bestimmtem Ton abgegeben, dass ich sie im Hinblick auf die, wie ich glaubte, einwandfreien Ergebnisse meiner zahlreichen Anthranil-Arbeiten mit grösstem Befremden gelesen habe.

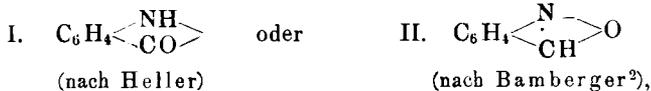
Begreiflicher Weise zögerte ich nicht, die Behauptungen Hrn. Heller's einer Controlle zu unterziehen. Das Ergebniss derselben bildet den Inhalt der folgenden Zeilen.

»Die Anwesenheit der Imidogruppe im Anthranil — sagt Hr. Heller — folgt daraus, dass sich dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur methylien lässt, wobei also von einer Umlagerung nicht die Rede sein kann Das resultirende, einheitliche *N*-Methylantranil, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ CO \end{smallmatrix} \rangle$, ist nun das wahre Homologe des Anthranils und in den wesentlichsten Eigenschaften das Abbild der Grundsubstanz, womit auch für diese die Formel $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} NH \\ CO \end{smallmatrix} \rangle$ als die einzig mögliche sich erweist.«

Hr. Heller hat also, nachdem ich früher gemeinsam mit Elger¹⁾ in dem Reductionsproduct des *o*-Nitroacetophenons ein Methylantranil von der unbestreitbaren (auch von Hrn. Heller anerkannten) Formel

$C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \cdot CH_3 \end{smallmatrix} \rangle O$ kennen gelehrt hatte, durch Methylierung des Anthranils

ein Isomeres von der allein noch möglichen Formel $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} N(CH_3) \\ CO \end{smallmatrix} \rangle$ erhalten, sodass dem Stammkörper



nunmehr zwei Methylantranile gegenüberstehen, welchen — wenn die zu Grunde liegenden Beobachtungen keinen Irrthum enthalten — nur die Symbole



zugewiesen werden können. Während ich früher nachgewiesen habe, dass mein Methylantranil (IIa) nach der Gesamtheit seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften dem Anthranil homolog ist, Letzteres daher die Formel II besitzt, erklärt jetzt Hr. Heller, dass das von

¹⁾ Diese Berichte 36, 1611 [1903].

²⁾ bzw. Friedländer.

ihm entdeckte Isomere (Ia) »in seinem chemischen Verhalten *viel grössere Uebereinstimmung mit dem Anthranil zeigt und als dessen eigentliches Homologe angesehen werden muss*« und dass meine frühere Voraussage (ein Methylantranil $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{CO} \end{matrix}$) würde sich dem Anthranil viel unähnlicher erweisen als dasjenige von der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix} \text{O}$) durch seine Entdeckung »als irrig« erkannt sei.

Schon beim Durchlesen der Heller'schen Arbeit gewann ich die Ueberzeugung, dass eine solche Behauptung mit Hrn. Heller's eigener Beschreibung des *N*-Methylantranils unvereinbar ist. Zum Beweise stelle ich die wichtigsten Eigenschaften des Anthranils und der beiden Methylantranile nebeneinander:

	1. Anthranil	2. <i>C</i> -Methylantranil (von Bamberger und Elger)	3. <i>N</i> -Methylantranil (von Heller)
Farbe	farblos		gelb
Geruch	sehr ähnlich		wesentlich verschieden von dem von 1. und 2.
Löst sich in verd. Mineralsäuren	kaum mehr als in Wasser (aus conc. Säurelösung durch Wasser fällbar)		sehr leicht, daher aus conc. Säurelösung nicht fällbar
HgCl ₂ -Verbindung	weiss Mol.-Verhältniss 1:1	weiss Mol.-Verhältn. 1:1.5	gelb Mol.-Verhältniss 1:1
SnCl ₄ -Verbindung	»wird schon von verd. Säure gespalten ¹⁾ «	nicht untersucht	»aus verd. heisser Salzsäure umkrystallisirbar ¹⁾ «
Reductionsmittel	Selbst sehr schwach leicht ein und $C_6H_4(NH_2) \cdot CO \cdot H$	schwache wirken schon erzeugen z. B. $C_6H_4(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$	Schwache wirken garnicht ein: stärkere auch nicht oder rufen — wenn sie einwirken — Verharzung hervor
Kochende Aetzlauge	wirkt äusserst leicht ein (Bildung von Anthranilsäure)	wirkt leicht ein (Bildung von <i>o</i> -Aminoacetophenon und anderen, bisher ununtersuchten Stoffen)	wirkt nicht ein
Phenylhydrazin in wässriger Suspension bei Zimmertemperatur	wirkt (wenigstens Stunden, während wurde) nicht	inzerhalb einiger deren beobachtet merkbar ein	wirkt rasch ein unter Bildung eines emulsierten Oeles, das bald halbfest wird.

¹⁾ Nach Heller.

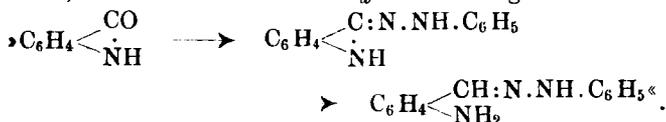
Die Lectüre der Heller'schen Abhandlung, welcher die Angaben der vierten Columne¹⁾ dieser Tabelle entnommen sind, erweckte in mir die Vermuthung, dass das neue »Methylantranil« in gar keinen näheren Beziehungen zum Antranil steht, sondern ein Homologes des Orthoaminobenzaldehyds von der Formel $C_6H_4(NH.CH_3).CHO$ ist; alsdann enthielte es zwei Wasserstoffatome mehr als Hr. Heller angegeben hat. In dieser Ansicht bestärkte mich der auffallende Umstand, dass die Heller'sche Publication Analysen der Platinchlorid-, Zinnchlorid- und Quecksilberchlorid-Salze, nicht aber des »Methylantranils« selbst enthält; von diesem wird nur das Resultat einer kyroskopischen Molekulargewichtsbestimmung mitgetheilt, aus welcher sich über das Mehr oder Minder zweier Wasserstoffatome nichts entnehmen lässt. Hr. Heller scheint also sein in der Antranilfrage so wichtiges »N-Methylantranil«, das ihn veranlasste, das Ergebniss meiner mehrjährigen Antranilforschungen und die physikalischen Bestätigungen Brühl's für unrichtig zu erklären, überhaupt nicht analysirt zu haben.

Eine Nachprüfung der Heller'schen Angaben zeigte alsbald, wie berechtigt meine Bedenken waren. Ich fand das neue »Methylantranil« dem Antranil in allen wesentlichen Eigenschaften so unähnlich, dass die Nicht-Homologie beider Stoffe für mich ausser Zweifel stand; andererseits trat eine auffallende Uebereinstimmung mit dem Orthoaminobenzaldehyd zu Tage, und die Vermuthung, es liege ein Methylabkömmling dieses Körpers vor, nahm immer festere Gestalt an. Heller's »Methylantranil« ist gelb, ebenso — wenigstens in Lösung und im geschmolzenen Zustand — Aminobenzaldehyd; Dimethyl-*o*-aminobenzaldehyd, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)CHO$, ist auch in fester Form gelb²⁾. Der Geruch des neuen »Methylantranils« ist theerartig und erinnert an *o*-Aminobenzaldehyd, weicht dagegen von dem des Antranils recht merkbar ab. Beide — sowohl Orthoaminobenzaldehyd wie »N-Methylantranil« — werden zum Unterschied vom Antranil und Bamberger-Elger's *C*-Methylantranil von verdünnter Salzsäure leicht unter Entfärbung gelöst, und beide wirken schon in der Kälte äusserst rasch auf eine wässrige Suspension von Phenylhydrazin ein — wieder im Gegensatz zum Antranil und zum *C*-Methylantranil. Vor allem aber erwies sich Heller's »N-Methylantranil« äusserst leicht unter normalen Umständen nitrosirbar und benzoylirbar; es kann also schwerlich die ihm vom Entdecker zugewiesene Formel $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N(CH_3) \\ CO \end{array} \right\rangle$ besitzen.

¹⁾ Nur die über Phenylhydrazin entstammt eigener Beobachtung.

²⁾ Bamberger und Weiler, Journ. für prakt. Chem. [2] 58, 348 [1898].

Beobachtung wird als »Beweis für das Vorhandensein der Ketongruppe« mitgetheilt; die »Reaction verlaufe *offenbar* in folgender Art«:



Hr. Heller scheint übersehen zu haben, dass die Bildung von Orthoaminobenzaldoxim aus Anthranil und Hydroxylamin »bei Zimmer-temperatur« von Bamberger und Demuth¹⁾ bereits vor Jahren beobachtet wurde, mithin die Constatirung der unter ähnlichen Umständen vor sich gehenden Hydrazonbildung nichts wesentlich Neues enthält. Aus der Lectüre der Bamberger-Demuth'schen Abhandlung hätte Hr. Heller auch ersehen können, wie die Umwandlung des Anthranils in Aminobenzaldehydrazon zu deuten ist:

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil entsteht neben dem Aminobenzaldoxim u. a. auch Hydroxylaminobenzaldoxim, daher von Bamberger und Demuth die Vermuthung ausgesprochen wurde, dass das Aminooxim aus dem Hydroxylaminooxim (z. Th. durch die Reductionswirkung des Hydroxylamins) hervorgeht²⁾. Dieser durch spätere directe Versuche³⁾ begründeten Auffassung entsprechen die Symbole:



Der Uebergang des Anthranils in Aminobenzaldoxim unter der Einwirkung des Hydroxylamins beweist also keineswegs das Vorhandensein eines im Anthranil präformirten Carbonyls; man kann vielmehr annehmen, dass diese Atomgruppe im Anthranil nur latent ist⁴⁾.

Dieselbe Bemerkung gilt für die Umwandlung des Anthranils in Aminobenzaldehydrazon. Im Uebrigen enthält die Abhandlung des Hrn. Heller ausser der Beschreibung einiger für die Anthranilfrage unwichtiger Versuche ausführliche, gegen die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array} \text{O}$ gerichtete Erörterungen von so geringer Bedeutung, dass ich es mir ersparen kann, auf dieselben einzugehen⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte 34, 4024 [1901].

²⁾ *ibid.* 34, 4017, 4018 [1901] und 35, 3898 [1902]. ³⁾ *ibid.* 35, 3897 [1902].

⁴⁾ Vergl. die Darlegung von Bamberger und Demuth, *ibid.* 34, 4017 [1901].

⁵⁾ Hr. Heller sagt u. a.: »Bamberger giebt zu, dass die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array} \text{O}$ nicht ganz dem Verhalten des Anthranils entspricht« und citirt als Beleg diese Berichte 36, 821 [1903]. Eine derartige Zugabe findet

Die glänzende physikalische Bestätigung, welche mein Anthranilsymbol durch Brühl¹⁾ erfahren hat, glaubt Hr. Heller mit den Worten abthun zu dürfen, dass »die refractometrische Untersuchung, welche nur auf wenige physikalische Eigenschaften sich stützt, Resultate giebt, deren Deutung bisher nicht in allen Fällen nach feststehenden Principien erfolgen kann und . . . *im Hinblick auf die Heller'schen experimentellen Ergebnisse* nicht ausschlaggebend sein kann.«

Die Heller'sche Arbeit enthält auch eine Bereicherung der Nomenclatur: es wird der Vorschlag gemacht, der von Elger und mir dargestellten, als Methylantranil, $C_6H_4 \begin{matrix} C(CH_3) \\ \diagdown \\ N \end{matrix} > O$, erkannten und entsprechend bezeichneten Substanz diesen ihren ehrlichen Namen zu entziehen, sie in »Methylanthrozan« umzutauften und den Namen »Methylantranil« auf den aus Anthranil und Dimethylsulfat entstehenden Körper zu übertragen. Es wäre wünschenswerth, wenn Hr. Heller zukünftig seine terminologischen Reformvorschläge so lange der Oeffentlichkeit vorenthält, bis er sie einer sorgfältigen Elementaranalyse unterzogen hat.

Experimenteller Theil.

Ich habe zunächst den Versuch über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthranil nach Heller's Angaben wiederholt und festgestellt, dass die Reactionsproducte einen Stoff von der Zusammensetzung C_8H_7NO des Methylantranils nicht enthalten, sondern ein Gemisch von Dimethylamino-, Monomethylamino- und ganz wenig Amino-Benzaldehyd sind. Die zwei Ersteren sind bisher unbekannt.

Das Verhalten gegen schweflige Säure oder Natriumbisulfid bietet ein zweckmässiges Mittel zu ihrer Trennung dar, denn nur der dimethylirte Aminobenzaldehyd bildet ein schwerlösliches schwefligsaures Salz. Schüttelt man das ölige Gemisch der beiden Aldehyde mit käuflicher Natriumbisulfidlösung durch, so scheidet sich reines Dimethylaminobenzaldehydsulfid — und zwar fast vollständig — in glänzend weissen Nadeln aus, während der einfach methylirte Aldehyd, zur Hauptsache ungelöst, im Filtrat verbleibt und mit Aether ausgeschüttelt werden kann; die vom Aetherextract getrennte Bisulfidschicht

sich weder an dieser, noch an irgend einer anderen Stelle; ich begreife nicht, wie Hr. Heller zu solchem Ausspruch kommt. Ich sagte im Gegentheil wörtlich, diese Berichte 36, 828 [1903]: »Die Formel $C_8H_4 \begin{matrix} CH \\ | \\ N \end{matrix} > O$ ist die einzige, welche sämtlichen, bisher festgestellten Thatsachen der Anthranilchemie Rechnung trägt.«

¹⁾ Diese Berichte 36, 3637 [1903].

enthält verhältnissmässig kleine Mengen einer Mischung von Monomethyl- und Dimethyl-Aminoaldehyd, welche mit Pottasche isolirt und abermaliger Trennung mit Bisulfidlösung und Aether unterzogen werden müssen.

Versuch I: Anthranil und Dimethylsulfat — Wiederholung des Heller'schen Versuches.

Zwei Ansätze von je 25 g ganz reinem (aus dem Quecksilbersalz dargestelltem und im Vacuum destillirtem) Anthranil und je 75 g frisch destillirtem Dimethylsulfat wurden viereinhalb Tage lang bei Zimmer-temperatur stehen gelassen, dann mit je 200 ccm Wasser verdünnt und einzeln so lange mit Dampf destillirt, bis jedes Condensat etwa 50 ccm betrug; es gingen Spuren eines farblosen, etwas stechend und schwach nach Anthranil riechenden Oeles über. Dann wurden die Kolbenrückstände unter Eiskühlung mit soviel überschüssiger Krystallsoda versetzt, dass sie bei der sich unmittelbar anschliessenden Wasserdampfdestillation¹⁾ keine saure Reaction annahmen; die vereinigten Condensate gaben an Aether 26 g eines gelben Oeles ab, welches — in verdünnter Salzsäure aufgenommen und in eine Lösung von 35 g wasserfreiem Zinntetrachlorid in rauchender Salzsäure eingetragen — reichliche Mengen eines in schwach rosa gefärbten Krystallen ausfallenden, bei 224—225° und nach einmaligem Umlösen aus heisser verdünnter Salzsäure constant bei 226—226.5° schmelzenden Zinnsalzes lieferte (Filtrat F). Das direct abgeschiedene Salz bestand ganz überwiegend aus Dimethylaminobenzaldehyd-Zinntetrachlorid.

o-Dimethylamino-benzaldehyd $C_6H_4[N(CH_3)_2].CHO$.

Das rohe (nicht umkrystallisirte) Doppelsalz wurde mit Natronlauge zersetzt und das in Freiheit gesetzte gelbe Oel mit Aether aufgenommen; es betrug 18.5 g. Unter einem Druck von 11 mm destillirt, liess es sich in folgende Fractionen zerlegen:

- I. bis 120° — Bad 145° — 3.1 g. | II. 120° — Bad 145° — 9.4 g.
 III. 120—123° — Bad 145—170° — 4.7 g.

¹⁾ Hr. Heller hat »mit kohlen-saurem Natrium neutralisirt und das gebildete Methylantranil mit Dampf abdestillirt«. Arbeitet man in dieser Weise, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass die Lösung während des Dampf-durchblasens wieder sauer wird und alsdann Harz abscheidet; diesem Uebelstand soll durch meine Vorschrift vorgebeugt werden. Der von Heller und auch von mir nicht untersuchte, in meinem Fall ganz harzfreie Dampfdstillations-rückstand enthält nach Heller »höhere Methyilirungsproducte«; ich ver-muthe darin hauptsächlich das quaternäre Salz $[C_6H_4(CHO).N(CH_3)_3]O.SO_2.OCH_3$ nebst etwas Anthranilsäure.

Alle drei Destillate bildeten gelbe Oele; im Kolben hinterblieb ein brauner Syrup (0.6 g).

Fraction II war nach Ausweis ihrer Reactionen und der unten angeführten Analysen 1) und 2) reiner Dimethylaminobenzaldehyd; Fraction I enthielt ausser diesem kleine Mengen Monomethylaminobenzaldehyd und Spuren *o*-Aminobenzaldehyd. Sie wurde mit III vereinigt (7.8 g), mit Natriumbisulfidlösung durchgeschüttelt und die dabei in reichlicher Menge ausgeschiedenen Krystalle, nachdem sie abgesaugt und mit Aether gewaschen waren (Filtrat N), mit Pottasche zerlegt und der Dampfdestillation unterworfen. Das dem Destillat mit Aether entzogene Oel betrug 5.8 g und erwies sich als ganz reiner Dimethylaminobenzaldehyd.

N wurde ausgeäthert und das von der Sulfitschicht O getrennte Extract nach dem Trocknen vom Lösungsmittel befreit. Das rückständige hellgelbe Oel (1.3 g) — fast reiner *Monomethylaminobenzaldehyd*¹⁾ — löste sich in verdünnter Salzsäure mit gelblicher Farbe auf, gab mit salpetriger Säure eine starke Nitrosaminfällung und verwandelte sich unter der Einwirkung von Phenylhydrazin in das im Versuch II beschriebene Methylaminobenzaldehydphenylhydrazon vom constanten Schmp.²⁾ 124.5—125.5° (0.25 g aus 0.2 g Oel).

Die Fähigkeit der mit salpetriger Säure behandelten Base, in einer alkalischen α -Naphthollösung ein bald zu Hellbraun verblassendes Roth zu erzeugen, bewies die Gegenwart kleiner Mengen *o*-Aminobenzaldehyd.

Die Sulfitschicht O lieferte, mit Kaliumcarbonat zerlegt und der Dampfdestillation unterworfen, 0.2 g eines Gemisches von Monomethyl- und Dimethyl-Aminobenzaldehyd.

Der als Rückstand der Vacuumdestillation hinterbliebene Syrup (0.6 g) wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen, von etwas hellbraunem Harz abfiltrirt und nach dem Uebersättigen mit Natronlauge mit Dampf behandelt; er ergab noch 0.3 g fast reinen, nur wenig *o*-Aminobenzaldehyd enthaltenden Dimethylaminobenzaldehyd.

Letzterer ist ein hellgelbes, dem Geruch und dem äusseren Aussehen nach von dem unten beschriebenen Monomethylaminobenzaldehyd kaum zu unterscheidendes Oel. Es siedet unter 11 mm Druck bei 120° und ist in Wasser schwer, in den organischen Mitteln, einschliesslich Petroläther, schon in der Kälte leicht löslich.

0.1166 g Sbst.: 0.3093 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1726 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 721 mm). — 0.1534 g Sbst.: 0.4065 g CO₂, 0.1023 g H₂O. — 0.1780 g Sbst.: 15.2 ccm N (16°, 728 mm).

¹⁾ Näheres s. unter Versuch II.

²⁾ Sämmtliche Schmelzpunkts- und Siedepunkts-Angaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

$C_9H_{11}NO$. Ber. C 72.48, H 7.38, N 9.40.
Gef. » 72.34, 72.27, » 7.32, 7.41, » 9.46, 9.51.

Der in Wasser suspendirte Aldehyd geht auf Zusatz ganz geringer Mengen doppelnormaler Salzsäure unter völliger Entfärbung sofort in Lösung und erweist sich dadurch (wie auch in anderer Beziehung) als stärkere Base wie der Monomethylaminobenzaldehyd; die salzsaure Lösung wird durch Nitrit — besonders nach kurzem Stehen — gelb gefärbt, trübt sich aber nicht; Diazotirung, als Folge von Methylabspaltung denkbar, findet nicht statt.

Schüttelt man die Base mit gesättigter, wässriger Sublimatlösung, so scheidet sich am Boden eine goldgelbe, krystallinische Quecksilberverbindung ab; mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen, schmilzt sie zwischen 90° und 95° zu einem zähen Syrup, welcher bei weiterem Erhitzen consistenter wird und sich von etwa 135° ab braunroth färbt. Auf Zusatz von wenig Wasser zur alkoholischen Lösung krystallisirt das Salz in goldgelben, seideglänzenden, verfilzten Nadeln. Trägt man (0.2 g) Dimethylaminobenzaldehyd in die heiss gesättigte, alkoholische Lösung von (0.4 g) Quecksilberchlorid ein, so scheiden sich beim Abkühlen gelbe Nadeln aus, die von 90 — 100° an erweichen, stärker erhitzt allmählich braun und schliesslich (gegen 200°) schwarz werden. Dieselben Erscheinungen zeigt das aus Alkohol umkrystallisirte Präparat.

Das Chloroplatinat des Dimethylaminobenzaldehyds fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der Base in verdünnter Salzsäure in isabellfarbigen Nadelchen nieder, welche sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen und unter Aufschäumen und Schwärzung bei 205 — 206° (Bad 190°) schmelzen; der von der Erhitzungsart abhängige Schmelzpunkt kann aber auch einige Grade niedriger oder höher gefunden werden.

Das Chloraurat fällt aus der salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Goldchlorid in gelben (nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Thon), bei etwa 121° erweichenden und bei 124 — 125° (Bad 115°) zu einer zähen, fast schwarzen Flüssigkeit schmelzenden Nadelchen aus, hat also etwa die von Hrn. Heller dem »Methylantranil«-Goldchlorid zugeschriebenen Eigenschaften¹⁾; nach einmaliger Krystallisation aus heissem Alkohol schmilzt es constant bei 93 — 94° .

Das Stannichloridsalz des Dimethylaminobenzaldehyds fällt in weissen Nadeln aus (1.15 g), wenn man die salzsaure Lösung der

¹⁾ Hr. Heller sagt allerdings, weder das Platin- noch das Gold-Salz lassen sich umkrystallisiren. Obige Salze lassen sich ganz gut umkrystallisiren.

Base (0.5 g) mit einer Lösung von wasserfreiem Zinnchlorid (0.8 g) in rauchender Salzsäure vermischt. Es ist erheblich schwerer löslich als das entsprechende Salz des Monomethylaminobenzaldehyds, von welchem es sich auch dadurch unterscheidet, dass es durch kaltes Wasser nicht gelb gefärbt, also nicht dissociirt wird. Aus erkaltender, doppelt normaler Salzsäure krystallisirt es in farblosen, glasglänzenden Prismen. Es schmilzt unter Aufschäumen und Röthung bei 226—226.5° (Bad 190°), bei 230.5° (Bad 208°), nachdem es bereits etwa 15° vorher angefangen hat, sich gelb zu färben; es ist wohl identisch mit dem von Heller beschriebenen »Methylantranil«-Zinntrichlorid vom Schmp. 228°¹⁾.

o-Aminobenzaldehyd liefert unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls ein krystallisirtes Stannisalz.

Ammoniakalische Silberlösung wird durch Dimethylaminobenzaldehyd erst nach minutenlangem Kochen und auch dann nur schwach reducirt. Orthoaminobenzaldehyd verhält sich ähnlich; Friedländer's Angabe²⁾, dass der Letztere ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Silberabscheidung reducirt, kann ich nicht bestätigen.

o-Dimethylaminobenzaldehyd-Sulfit,
 $C_6H_4[N(CH_3)_2].CHO + H_2SO_3$,

fällt in weissen, glänzenden Nadeln aus (1.41 g), wenn man den Aldehyd (1 g) mit käuflicher Bisulfitlösung verreibt. Dasselbe Salz wird aus dem Aldehyd und wässriger schwefliger Säure erhalten. Es ist in Alkohol — selbst heissem — und in kaltem Wasser schwer, in Bisulfitlösung sehr schwer löslich; kochendes Wasser nimmt es ziemlich leicht mit gelber Farbe (Dissociation) auf; auf Zusatz von schwefliger Säure oder Bisulfit entfärbt sich die Lösung (Zurückdrängung der Dissociation). Aus erkaltendem Wasser krystallisirt das Salz in glasglänzenden, farblosen Prismen. Es schmilzt, in ein auf 150° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 162° und schäumt unmittelbar nachher auf; doch kann der stark von der Erhitzungsart abhängige Schmelzpunkt tiefer, eventuell auch einige Grade höher gefunden werden.

¹⁾ Hrn. Heller's Analysen:

» $C_{16}H_{16}N_2O_2Cl_6Sn$. Ber. N 4.66, Sn 19.83, Cl 35.45.

Gef. » 4.60, 4.63, » 19.28, » 34.94,«

stimmen — abgesehen vom Chlor — ziemlich ebenso gut zur Formel des Dimethylaminobenzaldehydsalzes ($C_{18}H_{24}N_2O_2$) $SnCl_6$. [N = 4.43, Sn = 18.77, Cl = 33.7].

²⁾ Diese Berichte 15, 2574 [1882].

0.1260 g Sbst.: 0.2166 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.2306 g Sbst.: 0.2313 g BaSO₄.

C₉H₁₃NO₄S. Ber. C 46.75, H 5.63, S 13.85.

Gef. » 46.88, » 5.57, » 13.74.

Das

Paranitrophenylhydrazon des *o*-Dimethylamino-
benzaldehyds, C₈H₄[N(CH₃)₂].CH:N₂H.C₆H₄.NO₂,

krystallisirt aus einer kalt gesättigten, alkoholischen, mit etwas Eisessig vermischten Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin (0.6 g) auf Zusatz von Dimethylaminobenzaldehyd (0.5 g) in analysenreinem Zustand aus in Form hellscharlachrother, schwerer, intensiv glitzernder, flacher Nadelchen, deren Menge nach einer Stunde 0.7 g betrug; aus der Mutterlauge krystallisirten auf Zusatz von viel essigsäurehaltigem Wasser beim Stehen weitere 0.25 g vom Schmp. 184—186°. Das Hydrazon ist in Alkohol oder Benzol in der Kälte sehr schwer, in der Hitze mässig löslich. Es schmilzt bei 190.5—191° (Bad 174°) und erscheint aus erkaltendem Alkohol in kleinen, compacten, intensiv glasglänzenden Prismen von ponceaurother Farbe und sehr schwachem, hellvioletter Metallschimmer. Gegen wässriges und alkoholisches Natron verhält es sich ähnlich wie die entsprechende Monomethylaminobenzaldehyd-Verbindung (s. unten).

0.1124 g Sbst.: 0.2620 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.0955 g Sbst.: 17.5 ccm N (16°, 712 mm).

C₁₅H₁₆N₄O₂. Ber. C 63.38, H 5.63, N 19.72.

Gef. » 63.57, » 5.88, » 19.95.

Aus einer Lösung des Hydrazons in heisser, doppelnormaler Salzsäure krystallisirt beim Erkalten das Chlorhydrat in hellorange gelben, seidenglänzenden, durch kochendes Wasser dissociirbaren Nadeln aus.

Das

Phenylhydrazon des *o*-Dimethylaminobenzaldehyds

ist nicht ganz leicht in krystallisirter Form zu erhalten. 0.5 g Aldehyd wurden mit einigen ccm Wasser, 20—30 Tropfen Essigsäure und 0.38 g Phenylhydrazin 25—30 Minuten verrieben, dann, nachdem sie halbweich geworden, mit ganz wenig stark verdünnter Salzsäure versetzt und einige Tage in der Kälte stehen gelassen. Darauf wurde die Lösung L abgossen, der zurückbleibende, theilweise krystallinisch erstarrte Syrup mit etwas Alkohol verrieben, filtrirt und aus heissem Petroläther umgelöst. Die Lösung L schied nach dem Verdünnen mit Wasser beim Stehen weitere Mengen des Hydrazons in gelblichen, leicht aus Petroläther umkrystallisirbaren Wäzchen aus.

Aus erkaltendem Petroläther erscheint es in mattglänzenden, feinen, schwach strohgelben, in verdünnter Salzsäure leicht löslichen Nadelchen vom Schmp. 74—74.5°. Ich verfügte über so wenig Substanz, dass ich von der Analyse absehen musste und auch keine Garantie für die Constanz des Schmelzpunkts übernehmen kann. Beim Liegen an der Luft verharzte das Präparat.

o-Dimethylamino-benzaloxim, $C_6H_4[N(CH_3)_2].CH:N.OH$.

1 g *o*-Dimethylaminobenzaldehyd wird in 20—30 ccm doppelt-normaler Natronlauge suspendirt und mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 0.6 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Nach kurzem Schütteln entsteht eine klare, blassgelbe Lösung, aus welcher sich das Oxim nach kurzer Zeit erst ölig, dann in fast farblosen Nadelchen (1.2 g vom Schmp. 84°) ausscheidet, wenn man erst mit Eisessig und zum Schluss mit verdünnter Essigsäure neutralisirt. Das Präparat ist nach einmaliger Krystallisation aus heissem Petroläther analysenrein.

Weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 87—87.2° (Bad 68°). Alkohol und Benzol lösen heiss sehr leicht, kalt leicht, Petroläther heiss ziemlich leicht, kalt schwer, Wasser heiss schwer, kalt sehr schwer. Sowohl Aetzlaugen wie Säuren nehmen das Oxim sofort auf.

0.1032 g Sbst.: 15.8 ccm N (15°, 725 mm).

$C_9H_{12}N_2O$. Ber. N 17.08. Gef. N 17.05.

o-Aldehydophenyl-trimethyl-ammoniumjodid,
 $[CHO.C_6H_4.N(CH_3)_3]J$

scheidet sich aus der Mischung äquimolekularer Mengen von *o*-Dimethylaminobenzaldehyd und Jodmethyl beim Stehen sehr allmählich (im Verlauf von 3—4 Wochen fast vollständig) in glänzenden, durch Umlösen aus heissem Alkohol leicht zu reinigenden Kryställchen aus. Es bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen von naphthalinähnlichem Aussehen und schmilzt unter Aufschäumen und Gelbfärbung bei 163.5° (Bad 150°). Wasser löst es sehr leicht, Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer.

0.1008 g Sbst.: 0.04353 g Jod.

$C_{10}H_{14}NJO$. Ber. J 43.66. Gef. J 43.20.

Schliesslich ist noch die Verarbeitung des am Eingang des Versuchs I erwähnten Zinnfiltrats F zu besprechen. Es wurde alkalisirt und ausgeäthert; der Aetherrückstand betrug 5.7 g und erwies sich als eine Mischung von Monomethyl- und Dimethyl-Aminobenzaldehyd. Beim Durchschütteln mit Natriumbisulfidlösung schieden sich weisse Krystalle ab, die, abgesaugt, mit Aether gewaschen und mit Kaliumcarbonat zerlegt, 0.32 g reinen Dimethylaminobenzaldehyd ergaben.

Das Filtrat der Sulfitkrystalle sammt Waschäther wurde wiederholt mit Aether extrahirt; die wässrige, in bekannter Weise mit Pottasche zerlegte Schicht lieferte 0.3 g Monomethylaminobenzaldehyd, dem wahrscheinlich ganz wenig der Dimethylverbindung beigemischt war; die ätherische Schicht hinterliess 4.2 g einer Mischung von Monomethylaminobenzaldehyd, Anthranil und Spuren *o*-Aminobenzaldehyd. Zur Trennung¹⁾ wurde mit dreifachnormaler Salzsäure und Aether durchgeschüttelt; Erstere nahm 1.4 g reinen Methylaminobenzaldehyd auf (Schmelzpunkt des Phenylhydrazons direct 124.5–125.5°, Nitrosaminfällung etc.), während im Aether ein Gemisch von diesem mit Anthranil blieb; nach nochmaliger Wiederholung des gleichen Trennungsvorgangs blieben im Aether schliesslich 0.8 g, nur noch ganz wenig Methylaminobenzaldehyd enthaltendes und direct ein farbloses Quecksilbersalz vom Schmp. 178° gebendes Anthranil zurück.

Der eben beschriebene, nach Heller's Vorschrift ausgeführte Versuch lässt in Bezug auf die Ausbeute an dampfflüchtigen Basen viel zu wünschen übrig; durch eine geringfügige Abänderung kann er indessen sehr erheblich vervollkommen werden. Unter den nachfolgend angegebenen Bedingungen erhält man überwiegend Monomethyl- und nur sehr wenig Dimethyl-Aminobenzaldehyd; ausserdem ein prächtig krystallisirtes Condensationsproduct des Ersteren von der Formel $2[C_6H_4(NH.CH_3).CHO] - 1H_2O$.

Versuch II: Darstellung von Monomethylamino-benzaldehyd aus

Anthranil und Dimethylsulfat, $C_6H_4 \begin{matrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{matrix} O > C_6H_4 \begin{matrix} NH.CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CHO \end{matrix}$.

Die Lösung von 46 g Anthranil in 138 g Dimethylsulfat wurde in zwei Ansätzen 4 Tage und 16 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, nach der Vereinigung mit 250 ccm Wasser vermischt und ungeachtet der sich am Boden abscheidenden Oelschicht mit gepulverter Krystallsoda unter Eiskühlung neutralisirt. Darauf wurde 7–8 Mal ausgeäthert, die trübe und auch beim Stehen nicht klar werdende Aetherlösung von der wässrigen Schicht W getrennt, einige Zeit sich selbst überlassen, von dem inzwischen ausgeschiedenen Oel O abgegossen, stark auf dem Wasserbade eingeeengt, mit Wasser ausgeschüttelt (mit

¹⁾ Vor dieser Trennung wurden die 4.2 g Oel bei 11 mm Druck fractionirt; I. Fraction: Sdp. bis 113° (2.2 g), II. Fraction 113–115° (1.3 g). Kolbenrückstand 0.5 g. In Letzterem fanden sich Spuren von Aminobenzaldehyd neben Monomethylaminobenzaldehyd (0.3 g) und etwas in verdünnter Salzsäure nicht löslichem Harz. Die Fractionen I und II wurden dann der im Text beschriebenen Trennung mit Salzsäure und Aether unterworfen.

diesem Extract J^w wurde das in Wasser leicht lösliche O vereinigt), getrocknet und durch Destillation vom Rest des Aethers befreit. Als Rückstand hinterblieben 48.2 g eines nicht nach Anthranil riechenden, offenbar zur Hauptsache aus Dimethylsulfat bestehenden Oeles, dessen Gewicht sich auf 2.1 g reducirte, als es eine Viertelstunde mit Natronlauge unter Rückfluss gekocht, dann mit Dampf abgeblasen und wieder mit Aether gesammelt wurde; diese 2.1 g wurden vier Mal mit je 5 ccm käuflicher Natriumbisulfitlösung und etwas Aether einige Zeit durchgeschüttelt (Aether III), die Sulfit-schicht ausgeäthert (dieser Aether kam zu III), mit Pottasche zersetzt und mit Dampf behandelt; dabei gingen 0.32 g eines gelben, leicht in verdünnter Salzsäure mit gelblicher Farbe löslichen Oeles über, dessen Chlorhydratlösung auf Zusatz von Nitrit eine ölige Nitrosaminfällung gab; es bestand ganz überwiegend aus Monomethylaminobenzaldehyd, enthielt vielleicht auch ein wenig *o*-Dimethylaminobenzaldehyd und sicher etwas *o*-Aminobenzaldehyd, denn die diazotirte Lösung erzeugte in alkalischer α -Naphthol-lösung ein intensives, nach kurzem Stehen zu Gelbbraun verblässendes Roth.

Der Destillationsrückstand des getrockneten »Aethers III« (1.8 g bräunlich gelbes Oel) wurde in 5 ccm concentrirter Salzsäure + 5 ccm Wasser gelöst und einer Lösung von 3 g Zinntetrachlorid in rauchender Salzsäure unter Eiskühlung hinzugefügt; dabei schied sich das Stannialsalz des *o*-Monomethylaminobenzaldehyds in Form schwach rosa gefärbter, constant bei 208—209° schmelzender, also ganz reiner Nadeln aus; es wurde mit dem später zu besprechenden R II_m und ebenso das Zinnsalzfiltrat F III mit F II_m vereinigt.

Das Hauptproduct der Reaction befindet sich in der wässrigen Schicht W. Sie wurde mit J_w und mit O vereinigt, mit überschüssiger concentrirter Natronlauge alkalisirt, eine Viertelstunde unter Rückflusskühlung gekocht, das in Folge dieser Behandlungsweise ausgeschiedene Oel mit Dampf abgeblasen und mit Aether gesammelt; sein Trockengewicht betrug 41.7 g. Es bestand ganz überwiegend aus Monomethylaminobenzaldehyd.

Um geringe Quantitäten beigemengten Dimethylaminobenzaldehyds zu entfernen, wurde das gesammte Oel im Scheidetrichter vier Mal mit je 10—15 ccm Bisulfitlösung längere Zeit durchgeschüttelt (wobei nur ein geringer Theil in Lösung ging), dann wiederholt ausgeäthert, das Extract II_m von der mit Krystallen durchsetzten wässrigen Schicht getrennt, Letztere filtrirt und sowohl Krystalle wie Sulfitlösung mit Aether (welcher zu II_m kam) gewaschen.

Die 0.2 g wiegenden Krystalle sind ganz reines *o*-Dimethylaminobenzaldehydsulfit; der daraus mittels Pottasche dargestellte Aldehyd erwies sich frei von Monomethylaminobenzaldehyd und ergab bei der

Behandlung mit *p*-Nitrophenylhydrazin direct reines Dimethylamino-benzaldehyd-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 190.5—191° (Bad 174°).

Das wässrige Bisulfidfiltrat lieferte bei der Zerlegung mit Pottasche 0.8 g eines hellgelben, fast ausschliesslich aus *o*-Monomethylaminobenzaldehyd bestehenden Oeles. Es schied, in salzsaurer Lösung mit Nitrit versetzt, reichliche Mengen des Nitrosamins ab und gab bei der Behandlung mit alkoholischem Phenylhydrazin direct reines, bei 124.4—125.5° schmelzendes Methylaminobenzaldehydphenylhydrazon (s. unten). Das Verhalten der diazotirten Lösung gegen α -Naphtholat zeigte die Anwesenheit geringer Mengen von *o*-Aminobenzaldehyd an; möglicherweise waren auch Spuren von Dimethylaminobenzaldehyd zugegen.

Der Rückstand vom ätherischen Extract II_m stellte ein hellgelbes Oel im Gewicht von 39.7 g dar. Es wurde in dreifach normaler Salzsäure aufgenommen und unter Eiskühlung in eine Lösung von 50 g wasserfreiem Zinntetrachlorid in concentrirter Salzsäure eingetragen; dabei verwandelte sich die Flüssigkeit in einen dicken Brei schwach rosa gefärbter, glasglänzender Nadeln (R_{II_m}). Sie wurden abgesaugt, mit mässig concentrirter Salzsäure nachgewaschen (Filtrat F_{II_m}) und, da sie den auch beim Umkrystallisiren aus dreifach normaler Salzsäure sich nicht ändernden Schmelzpunkt des reinen Monomethylaminobenzaldehyd-Zinntetrachlorids (208—209°) zeigten, mit dem schon erwähnten, aus Aether III stammenden Zinnsalz vereinigt.

Die Filtrate F_{II_m} und F_{III} verwandelten sich bei der Behandlung mit Natronlauge in 1.6 g bräunlich gelbes Oel; es löste sich bis auf etwas Harz in verdünnter Salzsäure und dürfte noch Monomethylaminobenzaldehyd enthalten haben.

Monomethylamino-benzaldehyd, C₆H₄(NH·CH₃)CHO.

Ich werde diesen Stoff im Folgenden ausführlich beschreiben, da die Heller'schen Angaben über »Methylantranil« und dessen Derivate nur zum Theil für Monomethylaminobenzaldehyd (zum Theil aber für Dimethylaminobenzaldehyd) gültig und vor allen Dingen nicht ausreichend sind.

Das feste Zinnsalz ergab bei der Zersetzung mit kalter Natronlauge 38.1 g eines hellgelben, in folgende Destillate zerlegbaren Oeles (Druck 10 mm):

- I. bis 111.5° (Bad 128°) 0.7 g, II. 111.5—112.5° (Bad 128—130°) 27 g,
III. 112.5—115° (Bad 130—170°) 4.5 g.

Als Rückstand hinterblieb eine zähe, hellbraune Flüssigkeit R. Von den 32.2 g des Destillats siedeten etwa 31 g zwischen 111.5° und 113°.

Die Hauptmenge ging scharf bei 112° über und erwies sich als reiner Methylaminobenzaldehyd.

0.1955 g Sbst.: 0.5101 g CO_2 , 0.1195 g H_2O . — 0.1585 g Sbst.: 0.4139 g CO_2 , 0.0946 g H_2O . — 0.1202 g Sbst.: 11.4 ccm N (16° , 727 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$. Ber. C 71.11, H 6.66, N 10.37.

Gef. » 71.16, 71.22, » 6.78, 6.63, » 10.55.

Monomethylaminobenzaldehyd ist ein hellgelbes, mit Dampf leicht flüchtiges, in Wasser ziemlich schwer und in den üblichen organischen Medien (einschliesslich Petroläther) leicht lösliches Oel von eigenthümlichem, etwas an rohen Steinkohlentheer erinnerndem Geruch. Sdp. 112° bei 10 mm, 113.5° bei 12 mm Druck. In Wasser suspendirt, geht er auf Zusatz von wenig verdünnter, doppelt normaler Salzsäure beim Schütteln vollständig mit schwach gelblicher Farbe in Lösung; erst auf Zusatz concentrirter, die Hydrolyse des Salzes hinreichend zurückdrängender Säure tritt völlige Entfärbung ein. (Der Dimethylaminobenzaldehyd braucht kleinere Mengen verdünnter Salzsäure, um in Lösung zu gehen, und erfordert zur Entfärbung nicht den Zusatz stärkerer Säure — ein Zeichen seiner grösseren Basicität.) Natriumnitrit fällt aus der Lösung ein gelbliches, mit Wasserdampf flüchtiges und die Liebermann'sche Reaction in typischer Weise zeigendes (bisher nicht untersuchtes) Nitrosamin; Kupplung mit α -Naphtholat findet nicht statt.

Schüttelt und verreibt man Methylaminobenzaldehyd mit gesättigter, wässriger Sublimatlösung, so verwandelt er sich in goldgelbe, zu Boden sinkende Nadelchen, welche — mit Wasser und dann mit wenig Alkohol gewaschen — von etwa 90° ab erweichen, bei weiterem Erhitzen zusehends dunkler werden und ganz allmählich in den völlig flüssigen Zustand übergehen, den sie erst zwischen 125° und 140° erreichen. Trägt man 0.2 g des Aldehyds in eine heisse, alkoholische Lösung von 0.4 g Quecksilberchlorid ein, so krystallisiren beim Erkalten goldgelbe, glänzende, leicht aus Alkohol umkrystallisirbare Nadeln aus, welche bei etwa 105 – 106° (Bad 99°) stark erweichen, bei weiterem Erhitzen zusehends dunkler und flüssiger werden und erst bei ca. 141 – 142° zu einer schwarzen Flüssigkeit geschmolzen sind. Heller giebt für das Quecksilbersalz seines »Methylantranil« 105° an und behauptet, dass man es nicht umkrystallisiren könne.

Der Chloroplatinat des Methylaminobenzaldehyds — als quitten-gelbe Nadelchen ausfallend — schmilzt¹⁾ unter Schwarzfärbung und Aufschäumen bei 200 – 201° (Bad 190°); Heller giebt für »Methylantranil« 199 – 200° an.

¹⁾ Der von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängige Schmelzpunkt kann auch anders, z. B. bei 203° , gefunden werden.

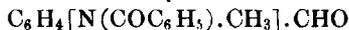
Das Chloraurat bildet einen hellgelben, krystallinischen, sich äusserst rasch dunkel färbenden Niederschlag; die von Heller in Bezug auf das Goldsalz des »Methylantranils« gemachten Angaben dürften sich auf Dimethylaminobenzaldehyd beziehen (s. oben).

Das Stannichloridsalz des Monomethylaminobenzaldehyds fällt in weissen Nadeln (0.65 g) aus, wenn seine salzsaure Lösung (aus 0.4 g) einer Lösung von wasserfreiem Zinntetrachlorid (0.8 g) in rauchender Salzsäure hinzugefügt wird; es ändert seinen Schmelzpunkt nicht bei der Krystallisation aus dreifachnormaler Salzsäure, aus der es beim Erkalten in farblosen, glasglänzenden Prismen auskrystallisirt. Je nach äusseren Umständen schmilzt es ganz verschieden (z. B. bei 207° oder bei 214°) unter starkem Aufschäumen — in ein auf 200° vorgeheiztes Bad getaucht, in der Regel bei 208—209°. (Der von Heller für »Methylantranil-Zinnchlorid« angegebene Schmp. 228° bezieht sich wahrscheinlich auf Dimethylaminobenzaldehyd (s. oben).) Bezeichnend für die geringe Basicität des Monomethylaminobenzaldehyds ist, dass sich das Zinnsalz beim Uebergiessen mit kaltem, destillirtem Wasser in Folge von Hydrolyse gelb färbt und sich sogar aus doppelt-normaler Salzsäure beim Erkalten in gelblich gefärbten Krystallen ausscheidet (Unterschied von Dimethylaminobenzaldehyd).

Ammoniakalische Silberlösung wird durch Methylaminobenzaldehyd in der Kälte garnicht und selbst bei minutenlangem Erhitzen kaum merkbar reducirt.

Bemerkenswerth ist, in wie geringem Betrag sich der Aldehyd in Natriumbisulfitlösung auflöst¹⁾; als eine ätherische Lösung von 0.5 g eine viertel Stunde mit diesem Reagens durchgeschüttelt wurde, gingen in die wässrige Schicht (die noch mit Aether gewaschen wurde) nur schätzungsweise 0.04—0.05 g unveränderten Aldehyds über; die im Aether wieder vorgefundenen 0.45 g gaben bei Wiederholung dieser Operation abermals etwa die gleiche Menge an Bisulfit ab. Bei einem zweiten Versuch gingen von 5 g Methylaminobenzaldehyd bei neunstündigem Schütteln mit ca. 50 ccm Bisulfitlösung 0.5 g in Letztere über — ich vermuthe, als schwefligsaures Salz (vergl. unter Dimethylaminobenzaldehyd).

Benzoyl-Monomethylaminobenzaldehyd,



schied sich allmählich in gelblich-weissen Körnern und Flocken aus (0.6 g vom Schmp. 74—75°), als in doppeltnormaler Lauge suspen-

¹⁾ Der Unterschied im Verhalten der beiden Methylaminobenzaldehyde gegen Bisulfit liegt vielleicht nur in ihrer verschiedenen Basicität; das Sulfit des monomethylirten scheint leichter dissociabel zu sein als dasjenige des dimethylirten.

dirter Methylaminobenzaldehyd (0.5 g) tropfenweise und sehr langsam unter Schütteln mit Benzoylchlorid versetzt wurde. Aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther krystallisirt, erscheint er in weissen, glänzenden, bei 78.5—79° zu einer fast klaren Flüssigkeit schmelzenden Nadeln. Die Schmelzpunkterscheinung blieb dieselbe, als die Verbindung aus verdünntem Alkohol oder durch Zusatz von Petroläther zur Benzollösung zur Krystallisation gebracht wurde. Alkohol und besonders Benzol lösen schon kalt sehr leicht, Ligroin kochend leicht, kalt viel schwerer.

0.1152 g Sbst.: 0.3183 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.0972 g Sbst.: 5.40 ccm N (17°, 705 mm).

C₁₅H₁₃NO₂. Ber. C 75.31, H 5.44, N 5.86.
Gef. » 75.35, » 5.56, » 5.96.

Phenylhydrazon des Methylaminobenzaldehyds,
C₆H₄(NH·CH₃).CH:N₂H·C₆H₅,

krystallisirt aus einer Mischung von Methylaminobenzaldehyd (0.7 g), Phenylhydrazin (0.7 g) und Alkohol (1.5 g) nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur in schwach-gelblichen, fast farblosen, seideglänzenden Nadeln (1 g vom Schmp. 123°) aus; die alkoholische Mutterlauge ergibt weitere 0.15 g (Schmp. 117—118°).

Das Hydrazon schmilzt — gleichviel ob es aus Alkohol, Benzol oder Ligroin krystallisirt — bei 124.5 bis 125.5° (Bad 110°) zu einer nicht ganz klaren Flüssigkeit, deren oberer, der Luft zugewandter Saum sich bald bräunlich färbt. Heller giebt 123—124° an. Das Analysenmaterial war aus Ligroin umgelöst.

0.1293 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.1215 g Sbst.: 0.3319 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.0869 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 727 mm).

C₁₄H₁₅N₃. Ber. C 74.66, H 6.66, N 18.66.
Gef. » 74.84, 74.50, » 6.75, 6.87, » 18.80.

Paranitrophenylhydrazon des Methylaminobenzaldehyds,
C₆H₄(NH·CH₃).CH:N₂H·C₆H₄·NO₂.

Die gesättigte alkoholische Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin (0.57 g) färbt sich, wenn sie mit etwa 25 Tropfen verdünnter Essigsäure und Monomethylaminobenzaldehyd (0.5 g) versetzt wird, roth und scheidet nach einigem Stehen dunkelbordeauxrothe, intensiv glänzende, grüngoldig schimmernde Nadelchen ab, die sich bei erneutem Zusatz von Essigsäure und bei längerem Stehen noch erheblich vermehren. Die nach einem Tage abgesaugten und mit Alkohol ausgewaschenen Krystalle (0.94 g) erwiesen sich als analysenrein.

Schmp. 245—246° (Bad 230°) unter Aufschäumen. Alkohol oder Toluol lösen kochend ziemlich schwer, kalt sehr schwer.

0.1219 g Subst.: 0.2784 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1092 g Subst.: 20.8 ccm N (16°, 714 mm). — 0.0849 g Subst.: 15.7 ccm N (16°, 728 mm).

C₄H₁₄N₄O₂. Ber. C 62.22, H 5.18, N 20.74.

Gef. » 62.29, » 5.46, » 20.79, 20.6.

In wässriger Natronlauge kalt schwierig, heiss leichter (mit violetter Farbe) löslich; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Lauge dunkel permanganatfarben, fast undurchsichtig (Salzbildung). Beim Erhitzen mit doppeltnormaler Salzsäure verwandelt sich das bordeauxrothe Hydrazon in die goldgelben Nadeln des Chlorhydrats, welche schon durch kaltes Wasser sofort in die rothe Base und Salzsäure zerlegt werden.

Monomethylamino-benzaldoxim, C₆H₄(NH.CH₃).CH:N.OH.

1.35 g Methylaminobenzaldehyd wurden mit hinreichenden Mengen doppeltnormaler Natronlauge und 1 g Hydroxylaminchlorhydrat durchgeschüttelt und dadurch binnen kurzem mit schwach gelblicher Farbe in Lösung gebracht. Beim Neutralisiren (erst mit Eisessig, dann mit verdünnter Essigsäure) schied sich das Oxim als blassgelbes, in einer Kältemischung bald erstarrendes Oel aus (1.8 g, Schmp. 42—43°). Aus einer Mischung von Petroläther und Ligroïn umkrystallisirt, ist es analysenrein.

Schneeweisse, seideglänzende, etwas verfilzte Nadelchen vom Schmp. 50.5—51° (Bad 45°). Alkohol und Benzol lösen schon in der Kälte sehr leicht, Petroläther heiss mässig, kalt schwer, Ligroïn und Wasser heiss ziemlich leicht, kalt schwer. Aetzlaugen und Säuren nehmen es leicht auf.

0.1057 g Subst.: 17.7 ccm N (15°, 725 mm).

C₈H₁₀N₂O. Ber. N 18.66. Gef. N 18.65.

Anhydro-Methylaminobenzaldehyd,
2 [C₆H₄(NH.CH₃).CHO] — H₂O.

Der zuvor erwähnte, bei der fractionirten Destillation des Methylaminobenzaldehyds im Kolben hinterbliebene, zähflüssige, hellbraune Rückstand R erstarrte bei mehrstündigem Stehen zu halbkugelförmig verwachsenen, harten, schwach gelben Krystallen, die sich in gepulvertem Zustand durch Waschen mit etwas Aether gut reinigen liessen und alsdann 3.4 g wogen. Ein Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, waren sie analysenrein. Die ätherische Mutterlauge ergab weitere 0.4 g ganz reiner Krystalle; im allerletzten Filtrat war Harz und wohl auch Methylaminobenzaldehyd.

Das Condensationsproduct erscheint aus erkaltendem Ligroïn in intensiv glänzenden, stark lichtbrechenden, ganz schwach gelblichen, fast farblosen Prismen vom Schmp. 139.5—140° (Bad 125°). Alkohol

löst kochend leicht, kalt schwer, Aether ziemlich leicht, Benzol heiss sehr leicht, kalt leicht, Ligroin kochend ziemlich leicht, kalt schwer, Wasser fast garnicht.

0.1237 g Sbst.: 0.3446 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 16.3 cem N (16°, 708 mm). — 0.1224 g Sbst.: 0.3413 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₁₆H₁₆N₂O. Ber. C 76.19, H 6.35, N 11.11.
Gef. • 75.97, 76.04, • 6.46, 6.69, » 11.03.

Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung nach Lehner¹⁾.

Aceton: K = 16.7.

- 1) 0.6220 g Sbst.: 20.43 g Aceton. 0.2° Erhöh. M = 254.2.
- 2) 0.5646 g Sbst.: 15.38 » » 0.277° » M = 221.0.
- 3) 0.4133 g Sbst.: 22.28 » » 0.126° » M = 246.0.

C₁₆H₁₆N₂O. Ber. M 252. Gef. M 240.4.

Das krystallisirte Condensationsproduct wird von doppeltnormaler Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar aufgenommen; beim Erwärmen aber geht es unter Rückbildung von Methylaminobenzaldehyd (Hydrolyse) mit gelber Farbe ziemlich rasch in Lösung. Dass es indess auch als solches schwach basische Eigenschaften besitzt, ergibt sich beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in verdünnte Salzsäure; man erhält dann keine Fällung (wie mit Wasser), sondern eine farblose, klare Flüssigkeit, aus welcher sich die Base beim Alkalisiren in fein vertheilten, rasch zu glänzenden Nadelchen erstarrenden Oeltröpfchen wieder abscheidet; setzt man Salzsäure zu der Emulsion, noch bevor sie sich in ein Krystallmagma verwandelt hat, so wird sie zur klaren Lösung. Natriumnitrit färbt dieselbe unter Gasentwicklung erst braun, dann sofort schmutzig grün und fällt grünlich-braune Flocken aus.

Bekanntlich hat Friedländer²⁾ aus *o*-Aminobenzaldehyd mittels Salzsäure ein dem eben beschriebenen analog zusammengesetztes Condensationsproduct 2(C₆H₄[NH₂].CHO) — 1 H₂O erhalten.

Resultat: 46 g Anthranil ergaben: 33—34 g Monomethylaminobenzaldehyd, 0.15 g Dimethylaminobenzaldehyd, 3.8 g Anhydro-methylaminobenzaldehyd, geringe Mengen Aminobenzaldehyd.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1105 [1903]. Hr. Weitnauer hat an der empfehlenswerthen Methode von Lehner eine geringfügige, aber recht günstig wirkende Verbesserung angebracht, indem er die Substanz in einem sehr dünnwandigen, leicht zu blasenden, gewogenen Glastöpfchen mit flachem Boden unterbringt und durch momentanes Lüften des Korkes in das siedende Lösungsmittel einträgt. Das Töpfchen zerbricht leicht durch den Stoss des niedergleitenden Thermometers. Das Siedegefass braucht auf diese Weise keinen Augenblick aus seiner ursprünglichen Lage entfernt zu werden.

²⁾ Diese Berichte 17, 458 [1884].

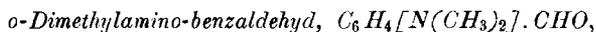
Bei Wiederholung von Versuch II wäre es wohl angängig, die Behandlung mit Zinnchlorid zu unterlassen.

Versuch III: Methylierung des Orthoaminobenzaldehyds.

27.6 g in 200 ccm natriumtrocknem Aether gelöster Aminobenzaldehyd wurden unter Eiskühlung portionenweise mit 36 g reinem (im Vacuum destillirtem) Dimethylsulfat versetzt. Die gelbe Lösung schied sehr bald geringe Mengen weisser, flockiger Nadelchen, später ein scharlachrothes, zäh am Boden des Gefässes haftendes Harz H ab.

Die von Letzterem nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur abgegossene Flüssigkeit wurde mit 50 ccm doppeltnormaler Natronlauge unterschichtet und auf dem Wasserbade vom Aether befreit; während dieser Operation fiel ein hellrothes, sich in dem ätherfreien Rückstand beim Schütteln fast vollständig wieder lösendes Oel aus; da die Flüssigkeit noch sauer reagirte, wurden nochmals 50 ccm Natronlauge hinzugefügt. Dann wurde, unbekümmert um das neuerdings ausgeschiedene, beim Abkühlen theilweise erstarrende Oel — ein Dampfstrom durch die Lösung gesendet, welcher unter Hinterlassung eines braunen, colophoniumähnlichen Harzes R ein gelbes, leicht bewegliches Oel mit sich nahm. Das Destillat wurde erschöpfend ausgeäthert und das ätherische Extract vier Mal mit je 5—10 ccm käuflicher Natriumbisulfatlösung einige Zeit durchgeschüttelt (ätherische Schicht = AO); die im ersten Bisulfitauszug befindlichen weissen Nadeln wurden abfiltrirt, mit Aether gewaschen (Aether mit AO vereinigt) und das Filtrat mit den drei folgenden Extracten vermischt.

Das krystallisirte Additionsproduct verwandelte sich unter der Einwirkung wässriger Pottaschelösung in ein hellgelbes Oel, welches mit Dampf abgeblasen, mit ganz reinem Aether gesammelt und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet wurde. Es betrug 0.55 g und stellte, wie das Ergebniss der folgenden Analyse beweist, reinen



dar:

0.1785 g Sbst.: 0.4752 g CO₂, 0.1196 g H₂O.

C₉H₁₁NO. Ber. C 72.50, H 7.38.

Gef. » 72.60, » 7.44.

Mittels salpetriger Säure und α -Naphtolat nachweisbare Spuren von *o*-Aminobenzaldehyd beeinflussten das Analysenresultat nicht.

Die Eigenschaften dieses Körpers stimmten genau mit denen des Dimethylaminobenzaldehyds aus Anthranil überein. Das Stannichloridsalz fiel in weissen, direct reinen Nadeln (0.22 g, Schmp. 228°) aus, als eine Lösung von 0.1 g des Oeles in verdünnter Salzsäure in eine concentrirt-salzsäure Lösung von 0.2 g Zinntetrachlorid eintropfte; es

wurde mit einem aus Anthranil und Dimethylsulfat dargestellten Präparat bei directem Vergleich identisch befunden.

Zur weiteren Identificirung dienten die Sublimatverbindung und das *p*-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 190.5–191°. Letzteres wurde analysirt:

0.1125 g Subst.: 0.2608 g CO₂, 0.0606 g H₂O.
 C₁₅H₁₆N₄O₂. Ber. C 63.38, H 5.63.
 Gef. » 63.22, » 5.93.

Das wässrige Filtrat der Krystalle des Dimethylaminobenzaldehyd-Sulfits gab bei der Zerlegung mit Kaliumcarbonat 0.25 g gelbes, leicht mit Dampf flüchtiges Oel — wie seine Reactionen zeigten, eine Mischung von Amino-, Monomethylamino- und vermuthlich auch Dimethylamino-Benzaldehyd.

o-Monomethylamino-benzaldehyd, C₆H₄(NH.CH₃).CHO.

Das anfangs erwähnte, scharlachrothe Harz H wurde beim Erhitzen mit (hinreichenden Mengen) doppeltuormaler Natronlauge unter Rückflusskühlung hellgelb und krystallinisch und gab nach dieser Behandlungsweise an strömenden Wasserdampf ein Oel ab, welches in oben beschriebener Weise der Einwirkung von Natriumbisulfit unterworfen wurde. Man erhielt wieder eine ätherische Lösung (HB), Bisulfitlösung und Sulfitkrystalle. Letztere lieferten bei der Zerlegung mit Pottasche 0.2 g eines Gemisches von Dimethylaminobenzaldehyd und ziemlich viel Aminobenzaldehyd, während die aus der Bisulfitlösung regenerirten Basen (0.3 g) noch Monomethylaminobenzaldehyd enthielten.

Das zwei Mal mit Wasser gewaschene Aetherextract HB hinterliess 0.9 g eines öligen, mit wenig gelben Flocken durchsetzten Rückstandes; er wurde in wenig Aether aufgenommen, filtrirt und nach Entfernung des Lösungsmittels mit dem Rückstand von AO (0.8 g), sowie mit einem auf gleichartige Weise bei einem zweiten Versuch erhaltenen Oel (1.1 g) vereinigt. Da diese 2.8 g nach Ausweis der α -Naphtholreaction ziemlich viel *o*-Aminobenzaldehyd enthielten, wurden sie nochmals längere Zeit mit Bisulfitlösung durchgeschüttelt, mit wenig Aether gesammelt und der Dampfdestillation unterworfen. Unter Hinterlassung von wenig bräunlichem Harz gingen 1.5 g eines gelben, aus reinem Monomethylaminobenzaldehyd bestehenden Oeles über. Es löste sich leicht in verdünnter Salzsäure, lieferte ein ölig ausfallendes, die Liebermann'sche Reaction in typischer Weise zeigendes Nitrosamin und schied beim Verreiben mit gesättigter, wässriger Sublimatlösung ein prächtig krystallinisches, goldgelbes Quecksilbersalz ab. Als 0.2 g in verdünnter Salzsäure gelöst und in eine Lösung von 0.2 g Stannichlorid eingetragen wurden, fielen 0.38 g

ganz schwach rosa gefärbte, fast weisse Krystalle aus, welche bei 208—209° (Bad 200°) unter Aufschäumen schmolzen, diese Eigenschaft auch beim Umkrystallisiren behielten und sich mit dem aus Anthranil dargestellten Chlorostannat des Monomethylaminobenzaldehyds durchweg identisch zeigten — namentlich darin, dass sie durch Wasser momentan unter Gelbfärbung dissociirt wurden. Auch die Abhängigkeit des Schmelzpunkts von der Erhitzungsart sowie die der Verflüssigung vorangehende Färbung war bei beiden Präparaten die nämliche.

Um schliesslich jeden Zweifel an der Identität zu beseitigen, habe ich 0.4 g des gelben Oeles mit 0.8 g Alkohol und 0.3 g Phenylhydrazin behandelt und 0.55 g eines Phenylhydrazons in Form schwach gelblicher, fast farbloser, seideglänzender Nadeln erhalten, welche — genau wie das aus Anthranil stammende Präparat (s. oben) und wie die Mischung beider — bei 124.5—125.5° zu einer nicht ganz klaren, am oberen (der Luft ausgesetzten) Rand sich bräunenden Flüssigkeit schmolzen. Sie zeigten folgende Zusammensetzung:

0.1262 g Sbst.: 0.3464 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.0984 g Sbst.: 17 ccm N (17°, 714 mm).

C₁₄H₁₅N₃. Ber. C 74.66, H 6.66, N 18.66.
Gef. » 74.86, » 6.67, » 18.77.

Condensationsproduct.

Die nach der Dampfdestillation des Harzes H zurückbleibenden gelben Krystalle (19.75 g, Schmp. 230—232°), liessen sich durch viertelstündige Extraction mit 200 ccm siedendem Alkohol von gefärbten und harzigen Beimengungen befreien und blieben dann in einer Menge von 12.1 g (Schmp. ca. 250°) in fast ungefärbtem Zustande auf dem Filter zurück. Sie sind in Alkohol, Aether, Amylalkohol auch in der Hitze schwer löslich und wurden aus siedendem Anisol, welches 0.25 g ziegelrothes Pulver zurückliess, bis zur Schmelzpunktsconstanz umkrystallisirt. Verflüssigung tritt bei 287.5—289.5° ein (Bad 245°, Faden bis 250° im Bad), die Schmelze wird aber erst bei 290.5° ganz klar. Schwach gelbliche, feine, mattglänzende Kryställchen. Ausbeute an Analysenmaterial etwa 4 g.

0.1377 g Sbst.: 0.3953 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.1005 g Sbst.: 11 ccm N (15.5°, 719 mm). — 0.1423 g Sbst.: 0.4082 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1251 g Sbst.: 14 ccm N (15.5°, 710.5 mm).

Gef. C 78.29, 78.24. H 5.65, 5.55. N 12.07, 12.15.

Ueber die Natur dieses bisher garnicht untersuchten Condensationsproducts kann ich nichts Bestimmtes aussagen. Die mitgetheilten Analysenzahlen stimmen annähernd, aber nicht genau zur Formel

$C_{23}H_{21}N_3O$, für welche sich berechnet: C 77.75, H 5.91, N 11.83. Dass der Körper durch Zusammentritt von zwei Molekeln Monomethylaminobenzaldehyd und einer Molekel Aminobenzaldehyd unter Elimination von zwei Molekeln Wasser entstanden ist (was die Formel $C_{23}H_{21}N_3O$ vermuthen lassen würde), erscheint mir auf Grund seiner Eigenschaften nicht wahrscheinlich.

Das am Anfang von Versuch III erwähnte colophoniumähnliche Harz R enthielt dasselbe Condensationsproduct vom Schmp. 287.5—289.5⁰ und amorphe Materien unbekannter Natur.

Ich zweifle nicht, dass sich die Methode der Methylierung des *o*-Aminobenzaldehyds noch erheblich wird vervollkommen lassen. Mir kam es nur auf Feststellung der Thatsache an, dass die Methylierungsproducte von Anthranil und von *o*-Aminobenzaldehyd identisch sind.

Der monomethylirte und ebenso der (voraussichtlich aus Anthranil und Diäthylsulfat leicht herstellbare) monoäthylirte Orthoaminobenzaldehyd sollen im hiesigen Laboratorium genauer untersucht werden.

Den HHrn. Dr. Emil Reber und besonders Dr. Leo Rudolf, welche mich bei vorliegender Arbeit auf das vortrefflichste unterstützt haben, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Zürich, analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

151. S. F. Acree: Ueber *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol.

Vorläufige Mittheilung aus dem I. chem. Institut der Universität¹⁾ Berlin.]

(Eingegangen am 2. März 1904.)

Die Darstellung des *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-diphenyl-carbinols war nicht nur deshalb von Interesse, weil sie eine bisher vorhandene Lücke in der Reihe recht werthvoller Verbindungen ausfüllt, sondern sie erschien auch aus dem Grunde wünschenswerth, weil die so gewonnenen Producte und deren Derivate in sehr naher Beziehung stehen zu Farbstoffen wie Rosanilin und Rosolsäure, ferner den Phtaleinen, Fluoresceinen und Rhodaminen.

Acree¹⁾ hat in einer unter der Leitung von Net begonnenen Arbeit gezeigt, dass Phenyl-, *p*-Tolyl- und α -Naphtyl-Natrium leicht mit Ketonen, Estern und Alkylhaloïden condensirt werden können, wobei Carbinole, Ketone und Alkylbenzole entstehen. Die Darstellung der in der Ueberschrift genannten Tolyl-diphenyl-carbinole wurde daher aus den angeführten Gründen schon im Jahre 1900 in Angriff ge-

¹⁾ Amer. chem. Journ. 29, 588.