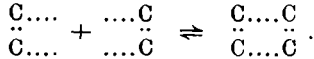
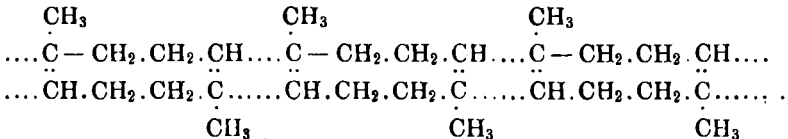


»Es könnten vielleicht auch Verbindungen existiren, in welchen der Zusammenhang der Atome nur durch die Partialvalenzen ungesättigter Complexe aufrecht erhalten wird. Solche Verbindungen müssten sich verhalten wie gesättigte, müssten aber leicht wieder in ungesättigte Moleküle zerfallen. Schematisch:



Vielleicht liegen derartige Verbindungen im Metastyrol und ähnlichen Polymerisationsproducten gesättigten Charakters vor, entstanden durch Zusammentritt sehr vieler Moleküle nach obigem Schema.«

Man würde dann für die Kohlenwasserstoffe der Kautschukgruppe zu folgender Structurformel gelangen:



Sollten sich nun, wie es wahrscheinlich ist, diese verschiedenen Dimethylcyclooctadienmoleküle, damit alle Partialvalenzen abgesättigt werden, zu einem grossen Ringe zusammenschliessen, dann sind bei gleicher Molekulargrösse zahlreiche Stereoisomerien vor auszusehen<sup>1)</sup>.

Durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung ist das praktische Bedürfniss nach einer brauchbaren Methode zur Ermittlung der Molekulargrösse colloïdaler Stoffe wohl wie bisher noch in keinem Falle klar zu Tage getreten. Sache der physikalischen Chemie dürfte es sein, uns eine solche zu beschaffen.

Hrn. Dr. Richard Weil, der mich in bekannter Weise unterstützte, danke ich herzlichst.

#### 695. O. Anselmino: Isomere Schiff'sche Basen.

(Eingegangen am 24. November 1905.)

Trotz zahlreicher Forschungen<sup>2)</sup> ist es bis jetzt nicht gelungen, auch eine einfach zusammengesetzte Schiff'sche Base, ein Anil, entstanden aus Condensation einer Anilinbase mit einem Aldehyd, in zwei wohlcharakterisirten isomeren Formen aufzufinden, wie es die Hantzsch-Werner'sche Theorie der räumlich isomeren Kohlenstoff-

<sup>1)</sup> Auf dieses Problem näher einzugehen, hat bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse der Molekulargrösse dieser Verbindungen noch keinen Werth.

<sup>2)</sup> Vergl. die Zusammenstellung bei Hantzsch und Schwab, diese Berichte 34, 822 [1901].

Stickstoffverbindungen verlangt. Auch die isomeren Formen des Benzyliden-*p*-toluidins von Hantzsch (loc. cit.) sind problematischer Natur, jedoch finden die aus den verschiedenen Schmelzpunkten dieser Substanz gezogenen Schlüsse eine wesentliche Stütze durch das Ergebniss meiner Versuche.

Bei der Condensation von *p*-Homosalicylaldehyd (aus *p*-Kresol) mit Anilin erhält man ein Anil, das in zwei äusserlich scharf gesonderten Formen auftritt, entweder in orangerothern Prismen, oder in flachen, gelben Nadeln; beide Formen können nach Belieben in einander übergeführt werden. Die Löslichkeitsverhältnisse sind in allen Mitteln dieselben; vielleicht löst sich die gelbe Form vermöge der geringen Dicke der Krystalle rascher, aber nicht leichter. Die beim Auflösen eintretende Temperaturerniedrigung ist beträchtlich und bei beiden Modificationen annähernd dieselbe. Die Wahl des Lösungsmittels ist nicht bestimmend für die Art der Krystalle, lediglich die Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, und die Zeit, in der sich die Ausscheidung vollzieht: Geschieht dies rasch, bei Abkühlung der Lösung, so erhält man die gelben Krystalle, vollzieht sich die Krystallisation bei mässiger Wärme, über 32°, rasch, oder bei tieferer Temperatur sehr langsam, so erhält man die rothen Krystalle. Kühlt man die geschmolzenen rothen Krystalle rasch ab, so erhält man die gelbe Substanz, lässt man die geschmolzenen gelben bei geeigneter Temperatur erstarren, so werden sie wieder roth; jedoch ist beim Erstarren aus dem Schmelzfluss eine geringe Temperaturschwankung nicht von so bestimmendem Einfluss auf die Farbe, wie bei der Krystallisation aus einem Lösungsmittel. Durch Impfen lässt sich meistens auch ausserhalb der für die jeweilige Form geltenden Temperatur die eingepflichte Modification erhalten und aus ein und derselben Lösung krystallisiren bisweilen bei Zimmertemperatur beide Arten. Auch kommt es vor, dass die trocknen Krystalle unter Beibehaltung der äusseren Form die Farbe wechseln, jedoch findet dieser Uebergang sehr langsam und nur von gelb zu roth statt.

Eigenartig ist das Verhalten des gelben Anils beim Erhitzen, beim Versuch den Schmelzpunkt zu bestimmen. Während das rothe Anil bei 74° schmilzt (es siedet unzersetzt über 300°), fängt das gelbe bei langsamem Erwärmen bei etwa 60° an, sich roth zu färben und wird, bei dieser Temperatur gehalten, allmählich, bei steigender Temperatur rasch, ganz roth und schmilzt scharf und klar bei 74°. Bringt man nun das gelbe Anil in ein vorgeheiztes Bad von 65°, so wird es plötzlich roth und schmilzt bei 74°, ebenso bei 67°. In ein Bad von 68.5° gebracht sieht man, wie das gelbe Anil sich zusammenzieht, als ob es schmelzen will, aber vorher noch roth wird und fest bleibt. Bei 69° schmilzt das gelbe klar, wird aber in demselben

Augenblick wieder fest und roth. In ein Bad von 70° eingetaucht, schmilzt das gelbe Anil und bleibt geschmolzen. Man kann durch sehr vorsichtiges Abkühlen erreichen, dass man in einem und demselben Schmelzpunktbestimmungsröhrchen über einander die gelbe und rothe Modification hat. In einem Bad von 70° schmilzt dann der gelbe Antheil, der rothe erst, wenn die Temperatur auf 74° gestiegen ist. Bisweilen schmilzt das aus dem Schmelzfluss rasch erstarrte gelbe Anil, bei nicht allzu langsamem Erhitzen, ohne vorher roth zu werden, bei 69°.

Ich habe mich bemüht, Umwandlungsproducte der beiden Anile, des rothen und des gelben, darzustellen. Grösstentheils scheitern die Versuche an der Indifferenz des Phenolhydroxyls gegen Alkali oder an der sehr leichten Spaltbarkeit der Anile in Anilin und den Aldehyd bei der Einwirkung verdünnter Säuren. So war es mir bis jetzt nicht möglich, mittels Acetylchlorid oder Benzoylchlorid Derivate zu erhalten: entweder konnte ich nur die entsprechend veränderten Spaltungsproducte, z. B. Benzanilid, isoliren, oder ich bekam ein lebhaft canariengelb gefärbtes Salzsäureadditionsproduct. Bessere Erfolge erzielte ich mit Essigsäureanhydrid und mit Phenylisocyanat; diese Derivate bedürfen jedoch noch einer genaueren Untersuchung. Soviel ist bis jetzt sicher, dass bei 15—20° aus dem rothen und dem gelben Anil ein und dasselbe gut krystallisirende, weisse Urethan entsteht, dass aber bei 65—70° die Einwirkung von Phenylisocyanat ein klares gelbes Harz liefert, das ich seit mehreren Wochen noch nicht zum Krystallisiren bringen konnte, das aber ebenso wie das krystallisirte Urethan sich beim Kochen mit Alkohol in das Anil und Diphenylharnstoff spaltet. Ob dieser Unterschied auf einer Verschiedenheit der Constitution des Anils bei den angegebenen Temperaturen beruht, muss erst durch erneute eingehendere Versuche gezeigt werden.

Bei den Condensationsproducten des *p*-Homosalicylaldehyds (aus *p*-Kresol) mit *o*-Toluidin und *p*-Toluidin konnte ich keinerlei Andeutung von der Existenz zweier Formen wahrnehmen. Dagegen bietet das *p*-Chloranil des *p*-Homosalicylaldehyds einiges Interesse. Dieses Condensationsproduct bildet goldgelbe Blättchen aus Alkohol oder Wärrchen aus Ligroin, die bei Wasserbadtemperatur dunkelgelb werden und beim Abkühlen wieder ihre ursprüngliche Farbe annehmen; bei höherem Erhitzen geht ähnlich wie bei obigem Anil die Farbe immer mehr und mehr in roth über, und bei 154.5° schmelzen die vollkommen orangerothern Krystalle zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit. Diese erstarrt bei etwa 140—145° zu einer rothen Krystallmasse, die bei weiterer Abkühlung sich immer mehr nach gelb aufhellt. Für mittlere Temperatur ist also bei dieser Substanz nur die gelbe Modification beständig.

Das Anil des Homosalicylaldehyds aus *o*-Kresol ist auch nach halbjährigem Stehen nicht fest geworden; es siedet unzersetzt bei ungefähr 340°. Auch das *p*-Chloranil desselben Aldehyds trotzte lange Zeit dem Festwerden, bis sich plötzlich einige gelbe Krystallnadeln ausschieden und dann in kurzer Zeit die ganze Masse theils gelb, theils orangeroth erstarrte. Diese Substanz, deren Schmelzpunkt bei 38° liegt, krystallisirt schwer aus Lösungen, sodass die Bestimmung des Umwandlungspunktes von gelb in roth, sowie eine genauere Untersuchung noch aussteht.

Bemerkenswerth ist das Anil des *m*-Homosalicylaldehyds (aus *m*-Kresol). Es findet sich bei ihm die Eigenthümlichkeit, die Hantzsch (loc. cit.) bei dem Benzyliden-*p*-toluidin erwähnt, nämlich, dass bisweilen das Condensationsproduct ein Oel bildet, das auch durch Impfen mit dem krystallisirten Anil nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Im Kältegemisch erstarrt es, wird aber bei Zimmertemperatur wieder flüssig, und nur sehr allmählich scheiden sich Nadeln ab, die mit den Krystallen einer regelrecht erstarrten Condensation identisch, nur viel zarter und dünner sind, und eines Tags ist plötzlich die ganze Masse erstarrt. Aber dieses Anil existirt auch in zwei durch die Farbe unterschiedenen Modificationen. Löst man die grüngelben Nadeln, wie man sie immer zuerst erhält, in Petroläther auf und kühlt diese Lösung rasch ab, so bekommt man einen feinen Filz aus weissen Nadeln. Abgesaugt und mit Petroläther gewaschen, hält sich die weisse Farbe kurze Zeit; aber bald werden die Nadelchen bräunlich, wie man es oft bei Substanzen beobachtet, die Licht und Luft nicht vertragen können, und allmählich wird der ganze Filz gelb, im Innern heller, aussen mehr gelbbraun. Lässt man aber den weissen Nadelfilz mit der Mutterlauge in einem Reagensglas verkorkt stehen, so kann man beobachten, wie sich innerhalb der Flüssigkeit die weissen Nadelchen zu derben, grüngelben Prismen umkrystallisiren. Unter dem Mikroskop lässt sich dieser Vorgang schlecht oder garnicht beobachten wegen der zu raschen Verdunstung des Lösungsmittels, und in trockenem Zustand findet wohl eine langsame Gelbfärbung der Nadelchen statt, aber keine Formänderung. Eine Schmelzpunktsverschiedenheit der beiden Modificationen konnte ich nicht beobachten.

Ich widme diesen Anilen eine besondere Aufmerksamkeit, erstens, weil es die ersten isomeren Paare von einfachen Schiff'schen Basen sind, die in zwei in ihrem Habitus auf's deutlichste unterschiedenen Formen beliebig zu erhalten sind, dann aber auch wegen ihrer weitgehenden Aehnlichkeit mit den Bamberger'schen Phenylhydrazonen des Nitroformaldehyds (siehe unten) und damit wieder mit einer ganzen Reihe von anderen rothen und gelben Hydrazonen. Das Problem

jener Isomerieen tritt damit in ein neues Stadium, und die Lösung der Frage, ob die rothe Modification gewisser Phenylhydrazone als Azokörper oder als Hydrazon aufzufassen ist, wird sich zu Gunsten der Hydrazone entscheiden. Das Hauptargument für die Möglichkeit, dass ein Azokörper vorliegen könnte, ist die rothe Farbe jener Verbindungen. Genau dieselbe rothe Farbe und derselbe Farbenwechsel, roth und gelb, tritt auch bei meinen Anilen auf, bei denen die Existenz einer Azoverbindung ausgeschlossen ist.

Die Verhältnisse bei den *p*-Chloranilen liegen nicht klar genug, um zu unterscheiden, ob zwei Modificationen vorliegen, von denen die rothe Form bei mittleren Temperaturen nicht beständig ist, oder ob es sich um eine Verschiedenheit der Lichtabsorption bei verschiedenen Temperaturen handelt. Ich möchte eher an das letztere, dem Cadmiumsulfid ähnliche Verhalten glauben, obwohl sich der Temperaturunterschied für die Farbänderung meines *p*-Chloranilinderivats nur in engen Grenzen bewegt.

Dass bei dem Anil des Aldehyds aus *p*-Kresol eine Isomerie vorliegt, ist unzweifelhaft, ebenso bei dem Derivat des *m*-Kresols. Nur fragt es sich, welcher Art die Isomerie ist, ob es »physikalische« Isomere sind, oder Stereoisomere im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Auffassung, oder ob endlich eine Verschiedenheit der Structur vorliegt.

Für eine physikalische Isomerie spricht die krystallographische Untersuchung des rothen und gelben Anils aus dem *p*-Homosalicylaldehyd, sowie die Uebereinstimmung der Winkel (siehe unten); die Ansicht, dass die beiden Modificationen sich nur durch verschiedene Krystallausbildung unterscheiden, findet auch darin eine Stütze, dass die Aenderung von Form und Farbe nur durch eine Aenderung der Krystallisationsbedingungen hervorgerufen wird, nicht durch die Wahl des Lösungsmittels.

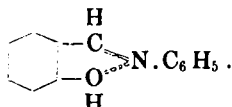
Zu dem Beweis, dass eine *cis-trans*-Isomerie vorliegt, fehlen isomere Derivate und die noch eingehendere Untersuchung der Andeutung solcher bei der Einwirkung von Phenylisocyanat. Da aber die Theorie auch isomere Anile voraussehen lässt, und die fast nur durch den Schmelzpunkt verschiedenen Formen des Benzyliden-*p*-toluidins als solche Isomere angesehen werden, so muss ich auch bei meinen Anilen sehr mit dieser Theorie rechnen.

Eine dritte Auffassung endlich trägt den Zeitläufen Rechnung und ist immerhin, wenn auch ebenfalls ohne Beweis für die Richtigkeit, discutabel.

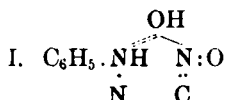
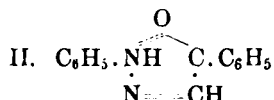
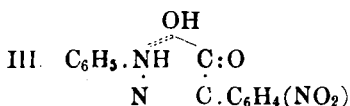
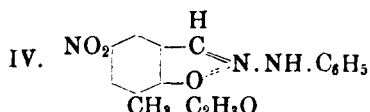
Diese Anile zeigen dieselbe Indifferenz gegen Alkali wie die entsprechenden Phenylhydrazone, über die ich vor einiger Zeit<sup>1)</sup> be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 4099 [1902].

richtet habe. Will man nun der Anregung von Rogow<sup>1)</sup> folgen und den Grund der Alkaliunlöslichkeit in der Vierwerthigkeit des Phenolsauerstoffs suchen, und lässt man zu gleicher Zeit den Stickstoff fünfwerthig werden, so ergibt sich folgende Configuration für die isomeren Anile:



Betrachtet man nun, von dieser Erwägung ausgehend, diejenigen Phenylhydrazone, die in der äusseren Erscheinung und theilweise in der Art der Umwandlung eine überraschende Aehnlichkeit mit dem roth-gelben Anil zeigen, so kann man auch in den Formelbildern eine Uebereinstimmung durch eine labile  $N^V : O^{IV}$ -Bindung darstellen, wie folgende Beispiele zeigen:

Nitroformaldehydrazon<sup>2)</sup>Benzoylformaldehydrazon<sup>3)</sup>*o*-Nitrophenylglyoxylsäurehydrazon<sup>4)</sup>*o*-Acetat des 5-Nitro-2-oxy-1-methyl-5-benzaldehydrazons<sup>5)</sup>

Derselbe fünfgliedrige Ring lässt sich übrigens auch unschwer bei den isomeren Verbindungen aus Diazoniumchlorid und Acetessigester<sup>6)</sup> construiren, sowie bei den beiden Benzolazocyanessigestern<sup>7)</sup>, deren Isomerie aber durch die Untersuchungen von Hantzsch und Thompson<sup>8)</sup> als *cis-trans*-Modification festgestellt ist.

#### *o*-Oxy *m*-methyl-benzyliden-Anilin.

Beim Vermischen gleicher Mol.-Gew. Aldehyd und Anilin in alkoholischer Lösung findet unter Dunkelfärbung und Selbsterwärmung

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 72, 315 [1905].

<sup>2)</sup> Bamberger und Schmidt, diese Berichte 34, 579 [1901].

<sup>3)</sup> Dieselben, diese Berichte 34, 2005 [1901].

<sup>4)</sup> Fehrlin, diese Berichte 23, 1574 [1890].

<sup>5)</sup> Auwers und Bondy, diese Berichte 37, 3920 [1904].

<sup>6)</sup> Kjellin, diese Berichte 30, 1965 [1897].

<sup>7)</sup> Krückeberg, Journ. für prakt. Chem. [2], 49, 32 [1894].

<sup>8)</sup> Diese Berichte 38, 2266 [1905].

die Condensation statt, und je nach der Temperatur krystallisirt die rothe oder die gelbe Modification aus. Die folgende Tabelle giebt die Temperaturen an, bei denen die beiden Formen entstehen; die in einem Reagensglase befindliche Lösung wurde in ein Bad getaucht und die Temperatur abgelesen, bei der die freiwillige Krystallisation eintrat.

I. Substanz in siedendem Ligroin gelöst:

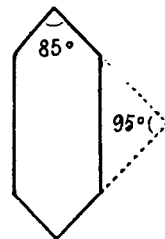
Bad	Temperatur der Lösung beim Kryst.	Farbe	Bad	Temperatur der Lösung beim Kryst.	Farbe
26 <sup>o</sup>	27 <sup>o</sup>	gelb	29 <sup>o</sup>	30 <sup>o</sup>	gelb
26.5 <sup>o</sup>	27.5 <sup>o</sup>	gelb	30 <sup>o</sup>	31 <sup>o</sup>	gelb
27 <sup>o</sup>	29 <sup>o</sup>	roth	30.5 <sup>o</sup>	32 <sup>o</sup>	roth
27 <sup>o</sup>	28.5 <sup>o</sup>	gelb u. roth	30 <sup>o</sup>	34 <sup>o</sup>	roth
27 <sup>o</sup>	29 <sup>o</sup>	gelb	30 <sup>o</sup>	35 <sup>o</sup>	roth
28 <sup>o</sup>	29 <sup>o</sup>	gelb	30 <sup>o</sup>	38 <sup>o</sup>	roth

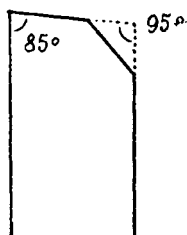
II. Substanz in siedendem Alkohol gelöst:

Bad	Lösung	Farbe
21 <sup>o</sup>	27 <sup>o</sup>	gelb
21 <sup>o</sup>	31 <sup>o</sup>	gelb
21 <sup>o</sup>	33 <sup>o</sup>	roth
21 <sup>o</sup>	34 <sup>o</sup>	roth
33.5 <sup>o</sup>	41 <sup>o</sup>	roth

Die Löslichkeit beider Formen ist dieselbe; ausser in Ligroin und Alkohol, von denen sie in der Wärme reichlich aufgenommen werden, sind sie auch in der Kälte in den gebräuchlichen Mitteln sehr leicht löslich. Das Verhalten beim Erhitzen habe ich bereits oben ausführlich dargelegt, der Schmelzpunkt der gelben Art liegt bei 70°, der der rothen bei 74°. Ueber das Aussehen, die krystallographischen und optischen Verhältnisse hat mir Hr. Professor Deecke in liebenswürdigster Weise Auskunft ertheilt, wofür ich auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

Gelbe Modification: Lebhaft seidenglänzende Aggregate, die aus sehr dünnen, glänzenden Tafeln bestehen. Ihre Farbe ist röthlich schwefelgelb. Unter dem Mikroskop erkennt man sechsheitige Blättchen mit zwei längeren Kanten und einem Endwinkel von 85°, dem ein stumpfer Winkel von 95° entspricht. Gerade Auslöschung in den Halbirungslinien der Winkel, kein Axenastritt auf der grossen Fläche; lebhaftes Doppelbrechung in niedrigen Farben. Sehr starker Pleochroismus in der Weise, dass der parallel der Halbirungslinie von 95° schwingende Strahl licht gelb, der andere intensiv gelb aussieht. Die anderen Richtungen konnten bei der Dünne der Blättchen optisch nicht untersucht werden.





**Orange Modification.** Ziemlich grosse und dicke, prismatische Krystalle von lebhaft orangerother Farbe. Das Prisma hat Winkel von 85° und 95° und ist an den stumpfen Kanten durch ein schmales Flächenpaar abgestumpft; sie haben schlecht ausgebildete, dachförmige Endigung. Die Auslöschung gegen die lange Kante beträgt 47°, d. h. sie ist auf der einen Fläche gerade. Auf der anderen misst sie weniger, ist also schief. Auf einer der Prismenflächen ist am Rande des Gesichtsfeldes ein zweiaxiges Bild mit engen Lemnicurven zu sehen.

Pleochroismus ist in dünnen Nadeln recht deutlich, und zwar analog der gelben Modification ist der parallel der Halbirungslinie von 95° schwingende Strahl hell, der andere intensiv rothgelb gefärbt.

Nach diesen Untersuchungen kann man beide Substanzen für gleich halten, nur durch andere Flächenentwicklung unterschieden. Beides dürfte monoklin sein, ein Mal gelb tafelig nach einer Basisfläche, das andere Mal prismatisch langgestreckt.

Wenn ich noch hinzufüge, dass »bei langsamer Ausscheidung aus Ligroin (und besonders schön aus Benzol), die Substanz in orangerothen, mehrere Centimeter langen, metallisch glänzenden Prismen erscheint«, so deckt sich die Beschreibung des Habitus wörtlich mit den Angaben von Bamberger und Schmidt über die Nitroformaldehydrazone<sup>1)</sup> und die Benzoylformaldehydrazone<sup>2)</sup>. Von beiden Verbindungen finden sich aber leider nur krystallographische und optische Untersuchungen der rothen, nicht der gelben Form.

0.2773 g Sbst.: 17.2 ccm N (24°, 754 mm). — 0.1626 g Sbst.: 9.8 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{14}H_{13}ON$ . Ber. N 6.63. Gef. N 6.89, 6.70.

Ueber die Umwandelungsproducte des gelben und des rothen Anils werde ich später berichten. Vollkommen sicher festgestellt ist ein Chlorhydrat vom Schmp. 205°, aus Eisessig oder absolutem Alkohol in goldgelben Nadelchen.

0.2564 g Sbst.: 13.6 ccm N (28°, 757 mm). — 0.2150 g Sbst.: 0.1208 g AgCl.

$C_{14}H_{14}ONCl$ . Ber. N 5.66, Cl 14.34. Gef. N 5.8, Cl 13.9.

Ferner ein Urethan, Schmp. 89.5°. Aus Ligroin, worin gelb löslich, in feinen, weissen Nadelchen.

0.0725 g Sbst.: 5.6 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{21}H_{18}O_2N_2$ . Ber. N 8.85. Gef. N 8.72.

*o*-Oxy-*m*-methyl-benzyliden-*o*-Toluidin, gelbe Blättchen, Schmp. 93°.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 580 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2009 [1901].



0.2762 g Sbst.: 15 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{15}H_{15}ON$ . Ber. N 6.22. Gef. N 6.33.

*o*-Oxy-*m*-methyl-benzyliden-*p*-Toluidin, gelbe Nadeln, Schmp. 106.5°.

0.2580 g Sbst.: 13.8 ccm N (10°, 759 mm).

$C_{15}H_{15}ON$ . Ber. N 6.22. Gef. N 6.40.

*o*-Oxy-*m*-methyl-benzyliden-*p*-Chlor-anilin, gelbe, schillernde Blättchen, die bei steigender Temperatur immer mehr und mehr roth werden und bei 154.5° schmelzen; die rothe Schmelze wird beim Abkühlen gelb.

0.2137 g Sbst.: 10.2 ccm N (10°, 759 mm).

$C_{14}H_{13}ONCl$ . Ber. N 5.70. Gef. N 5.71.

*o*-Oxy-*p*-methyl-benzyliden-Anilin, Schmp. 93°. Grüngelbe, derbe Prismen oder feine Nadeln, deren Uebergang in weisse filzige Nadelchen durch Abkühlen der Lösung, sowie deren Rekrystallisation ich oben ausführlich geschildert habe.

0.2400 g Sbst.: 13.3 ccm N (13°, 750 mm).

$C_{14}H_{13}ON$ . Ber. N 6.63. Gef. N 6.71.

Greifswald. Chemisches Institut.

**696. Emil Fischer und Otto Warburg:  
Spaltung des Leucins in die optisch-activen Componenten  
mittels der Formylverbindung.**

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. November 1905.)

Die früher beschriebene Zerlegung des racemischen Leucins mittels der Benzoylverbindung <sup>1)</sup> ist recht unbequem, da die Rückverwandlung des activen Benzoylkörpers in die Aminosäure durch längeres Kochen mit der 100-fachen Menge Salzsäure bewerkstelligt wird, und die Darstellung der Benzoylverbindung selbst schon einige Mühe bereitet. Auch die Zerlegung des Leucinäthylesters mittels Pankreasferment ist für die Bereitung reiner Präparate nicht besonders geeignet <sup>2)</sup>. Da wir aber für den Aufbau activer Leucinpeptide grössere Mengen der activen Aminosäure nöthig hatten, so haben wir ein bequemeres Darstellungsverfahren für dieselbe gesucht und durch Benutzung des Formylderivates an Stelle der Benzoylverbindung gefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2370 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 187 [1905.]