

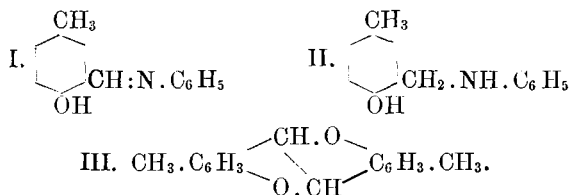
Die Entstehung dieses Salzes hatte mich zunächst bestimmt, der Säure die Formel $C_{17}H_{28}O_4$ zuzuschreiben, und erst nach zahlreichen vergeblichen Versuchen hat die Auffindung der $\frac{1}{2}$ -sauren Rubidium- und Caesiumsalze eine einwandfreie Formulierung gestattet.

Schließlich sei mitgeteilt, daß die Säure $C_{25}H_{40}O_6$ bei weiterer Oxydation eine Anzahl unbekannter, wasserlöslicher Säuren von niedrigerem Molekulargewicht und großem Krystallisationsvermögen liefert; doch hat die Untersuchung dieser Säuren noch nicht zu endgültigen Resultaten geführt.

109. O. Anselmino: Reduktionsprodukte Schiffischer Basen.

(Eingegangen am 18. Februar 1908).

Bei der Reduktion Schiffischer Basen entstehen, wie O. Fischer¹⁾ am Beispiel des Benzylidenanilins gezeigt hat, die entsprechenden sekundären Basen. Auch aus dem *o*-Oxy-*m*-methyl-benzylidenanilin (I) erhält man durch Reduktion mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol oder mit Zinkstaub und Eisessig bei mittlerer Temperatur das zugehörige Benzylanilin (II). Bei höherer Temperatur dagegen wirkt der Eisessig teilweise spaltend, und der Aldehyd wird zu einer Substanz (III) reduziert, die dem von Harries²⁾ aus Salicylaldehyd erhaltenen Di-*o*-oxyhydrobenzoindiesoanhydrid analog ist.



Dieses Reduktionsprodukt tritt ebenfalls wie das von Harries in zwei Modifikationen auf, von denen die eine bei 172° und die andere, beständigere bei 194° schmilzt.

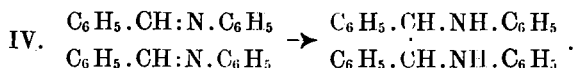
Ein drittes Resultat erhält man bei der Reduktion des Anils mit Aluminiumamalgam in kalter ätherischer Lösung oder in einem siedenden Gemisch von Benzol und Äther. Der Versuch wurde bei 5° und bei 60° ausgeführt, um eine eventuelle Verschiedenheit des roten und gelben Anils³⁾ festzustellen.

¹⁾ Diese Berichte **19**, 748 [1886].

²⁾ Diese Berichte **24**, 3175 [1891].

³⁾ Diese Berichte **40**, 3465 [1907].

Das durch Aluminiumamalgame bewirkte Reduktionsprodukt läßt sich seiner Entstehungsweise nach den Pinakonen an die Seite stellen, es ist bimolekular und als ein Hydrobenzoin oder Dibenzylderivat aufzufassen. Man kann wohl annehmen, daß es sich hier um eine allgemeine Reaktion der Schiffschen Basen handelt, denn auch das Benzylidenanilin zeigt dasselbe Verhalten; aus ihm entsteht ein Dianilidodibenzyl:



Die Synthese dieser Substanz aus Stilbendibromid und Anilin wollte mir nicht gelingen, jedoch lassen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, sowie die Umwandlung in eine Diacetyl- und Dibenzoylverbindung keinen Zweifel an der Konstitution bestehen, die außerdem noch durch die Existenz zweier Isomerer gestützt wird.

o-Oxy-*as-m*-Xylylanilin (Formel II) entsteht aus dem entsprechenden Benzylalkohol durch Kochen mit Anilin und durch Reduktion des Anils von der Formel I mit Zinkstaub und Eisessig bei mittlerer Temperatur. Leicht löslich in Alkohol und Benzol; kristallisiert in Nadelchen aus Ligroin. Schmp. 101°.

0.1658 g Sbst.: 10 ccm N (21°, 747 mm). — 0.1529 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 752 mm). — 0.1206 g Sbst.: 0.3457 g CO₂, 0.0878 g H₂O. — 0.1036 g Sbst.: 0.2970 g CO₂, 0.0730 g H₂O.

C₁₄H₁₅ON. Ber. C 78.10, H 7.90, N 6.50.

Gef. » 78.14, 78.20, » 8.09, 7.83, » 6.75, 6.54.

N-Acetylderivat voriger Verbindung, behufs weiterer Identifizierung derselben durch Digestion mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Aus Ligroin Nadeln vom Schmp. 102°.

0.3026 g Sbst.: 14 ccm N (13°, 768 mm).

C₁₆H₁₅O₂N. Ber. N 5.49. Gef. N 5.52.

Di-*o*-oxy-*m*-methyl-hydrobenzoin-di-*eso*-anhydrid (Formel III) entsteht aus dem durch Spaltung des Anils I regenerierten Oxyaldehyd durch tagelanges Einwirken von Eisessig und Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur. Beim Eingießen des filtrierten Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich eine klebrige Masse aus, die aus Alkohol umkristallisiert, weiße Nadelchen liefert, die bei 172° schmelzen. Nach öfterem Krystallisieren aus Eisessig oder längerem Aufbewahren der bei 172° schmelzenden Nadelchen erhöht sich der Schmelzpunkt auf 194° und bleibt da konstant. Diese Substanz ist beständig gegen kochende alkoholische Natronlauge, und löst sich mit blutroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure.

0.1247 g Sbst.: 0.3638 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1064 g Sbst.: 0.3130 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1151 g Sbst.: 0.3380 g CO₂, 0.0654 g H₂O.

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 79,84, H 5,88.
Gef. » 79,62, 80,21, 80,08, » 6,13, 6,14, 6,31.

Di-*o*-oxy-di-*m*-methyl-dianilido-dibenzyl entsteht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man das Anil I in ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam behandelt. Nach Filtrieren und Verjagen des Äthers krystallisiert man aus Ligroin mit Äther um. Derbe, harte Krystalle, die bei 169° schmelzen. Sie sind in kaltem Äther schwer löslich.

0.1690 g Sbst.: 0.4933 g CO_2 , 0.1065 g H_2O — 0.1437 g Sbst.: 0.4178 g CO_2 , 0.0868 g H_2O . — 0.2605 g Sbst.: 15 ccm N (19° 743 mm).

$C_{28}H_{26}O_2N_2$. Ber. C 79,25, H 6,60, N 6,60.
Gef. » 79,60, 79,29, » 7,00, 6,70, » 6,47.

Tetraacetylderivat voriger Verbindung. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid werden die beiden Phenolhydroxyle und die beiden basischen Reste acetyliert. Sehr schwer löslich in Benzol, Schmp. 262° .

0.2700 g Sbst.: 10.8 ccm N (8° , 772 mm).

$C_{36}H_{36}O_6N_2$. Ber. N 4,73. Gef. N 4,90.

Dianilido-dibenzyl (Formel IV), Diphenyläthylen-diphenyldiamin. Durch Reduktion von Benzylidenaunilin mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung läßt sich diese Verbindung leicht gewinnen. Sie ist schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Benzol und wird am besten aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält Blättchen, die bei 139° schmelzen. Durch sehr oft wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Alkohol kann man eine zweite Modifikation, Nadelchen vom Schmp. 164° isolieren, die in Alkohol schwer löslich sind.

0.1474 g Sbst. erniedrigten den Gefrierpunkt von 10.0 g Benzol um 0.218° . — 0.1496 g Sbst.: 0.4704 g CO_2 , 0.0960 g H_2O . — 0.1904 g Sbst.: 13.4 ccm N (19° , 745 mm). — 0.1556 g Sbst.: 11.4 ccm N (23.5° , 752 mm).

$C_{26}H_{24}N_2$. Ber. Mol.-Gew. 364, C 85,72, H 6,60, N 7,70.
Gef. » 345, » 85,74, » 7,13, » 7,78, 8,15.

Diacetanilido-dibenzyl. Aus voriger Verbindung mit Acetylchlorid. Leicht löslich, aber nicht krystallisierbar in Chloroform, Eisessig, Alkohol, unlöslich in Benzol. Zersetzt sich oberhalb 300° .

0.2556 g Sbst.: 14.4 ccm N (19° , 754 mm).

$C_{30}H_{28}O_2N_2$. Ber. N 6,25. Gef. N 6,42.

Dibenzanilido-dibenzyl. Aus der sekundären Base mit Benzoylchlorid. Nadelchen aus Chloroform und Benzol. Sublimiert weit über 300° .

0.1948 g Sbst.: 9.6 ccm N (22° , 746 mm).

$C_{10}H_{32}O_2N_2$. Ber. N 4,90. Gef. N 5,47.

Greifswald, Chemisches Institut.