

Auch in diesem Falle bestehen die Gase zum größeren Teil aus Wasserstoff, sie enthalten jedoch außer Kohlenoxyd selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff in wechselnden Mengen; diese hängen von der Versuchstemperatur und der Schnelligkeit der Abkühlung der entweichenden Gase ab.

Endlich habe ich einen analogen Versuch mit dem Bor angestellt. Ich konnte hierbei zum ersten Male die Vereinigung dieses Elementes mit trocken naszierendem Wasserstoff erreichen. Der Versuch wurde ebenso, wie zuvor beschrieben, mit in geschmolzenem Aluminium aufgelöstem amorphem Bor (1 Bor : 25 Aluminium) angestellt. Der hierbei erhaltene gasförmige Borwasserstoff verbrennt mit der charakteristischen grünesäumten Flamme und reduziert Silber- und Kupfersalzlösungen. Die so erhaltenen Mengen von Borwasserstoff sind allerdings so gering, daß eine direkte Wägung nicht möglich war. Ich hoffe jedoch, daß es mir gelingen wird, die Ausbeuten an diesem so schwer erhältlichen Produkt zu verbessern.

Auch bei der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf ein gleichmolekulares, inniges, geschmolzenes Gemisch von Bor und Natriumformiat erhält man eine reiche Gasentwicklung, wobei sich Borwasserstoff mit seinen charakteristischen Reaktionen nachweisen läßt.

Die beschriebene Reaktion erstreckt sich schließlich auch auf einige leicht flüchtige Metalle, wie z. B. Quecksilber. Die hierbei entstehenden Metallhydrüre bilden ein interessantes Kapitel, das Gegenstand einer besonderen Mitteilung sein soll.

Athen. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.

361. G. Rohde und G. Schärtel:

Über einige Kondensationsprodukte aus Salicyliden- und Hydrocyan-salicyliden-anilin.

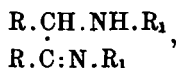
{Aus dem Organisch-chemisch. Laborat. der K. Techn. Hochschule zu München.}

(Eingegangen am 27. Juni 1910.)

Wie zuerst W. v. Miller und Plöchl hervorgehoben haben¹⁾, besteht zwischen Aldehyden und Schiff'schen Basen der allgemeinen Form: $R.CH:N.R_1$ eine weitgehende Analogie. Von dieser Tatsache ausgehend, haben die genannten Autoren versucht, Schiff'sche Basen vom Typus des Benzyliden-anilins mittels Cyankalium im Sinne

¹⁾ Diese Berichte 27, 1298 [1894].

der Benzoin-Reaktion zusammenzulagern ¹⁾, erhielten hierbei jedoch nicht die erwarteten Verbindungen der allgemeinen Form:

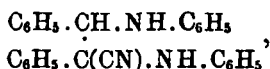


sondern Produkte, die empirisch der Zusammensetzung:



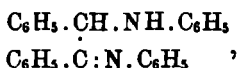
entsprachen und sich im Sinne dieser Formel auch aufbauen ließen ²⁾.

Auffallend ist demgegenüber, daß Benzylidenanilin mit Hydrocyan-benzylidenanilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, leicht nach Art der Benzoin-Bildung verknüpft werden können. Das hierbei entstehende Produkt ist das μ -Cyan-hydrobenzoin-dianilid:



das zuerst von Rhombert erhalten wurde, als er auf Veranlassung des einen von uns versuchte, die von W. v. Miller und Plöchl gefundene Reaktion durch Anwendung von Ketonen statt Aldehyden zu erweitern ³⁾.

Flessa ⁴⁾ fand dann später, daß die Ausbeute an μ -Cyan-hydrobenzoin-dianilid auf 85% der Theorie gesteigert werden kann, wenn man molekulare Mengen von Benzylidenanilin und Hydrocyanbenzylidenanilin mit ca. $\frac{1}{2}$ des Gemisches an Cyankalium in alkoholischer Suspension acht Tage lang stehen läßt, und vermochte unter diesen Bedingungen nun auch die Benzoin-Synthese mit Benzylidenanilin allein zu verwirklichen ⁵⁾. Allerdings entsteht Benzoin-anilanilid:



hierbei nur in untergeordneter Weise, während das Hauptprodukt auch in diesem Falle μ -Cyan-hydrobenzoin-dianilid ist. Ferner

¹⁾ Diese Berichte **29**, 1729 [1896].

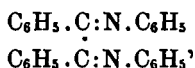
²⁾ Diese Berichte **29**, 1732 [1896]; **31**, 2699 [1898].

³⁾ Rhombert, Beiträge zur Kenntnis des Benzylidenanilinnitrils. Von der K. Technischen Hochschule zu München genehmigte Dissertation. Dornbirn 1903.

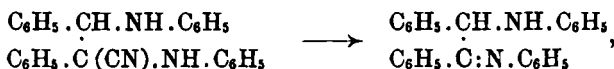
⁴⁾ Flessa, Über die Konstitution des Dianilido- μ -cyanhydrobenzoin und homologe Verbindungen. Von der K. Technischen Hochschule zu München genehmigte Dissertation. Nürnberg 1905, S. 18 und 19.

⁵⁾ Flessa, ebenda S. 19—23.

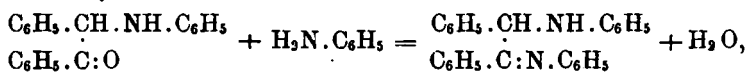
ist es Flessa infolge der großen Neigung des Benzoinanilanilids, sich zu Benzil-dianil:



zu oxydieren, nicht gelungen, erstere Verbindung rein zu erhalten. Dagegen hat Bernhard ¹⁾ die Verbindung, welche derbe, goldgelbe Krystalle vom Schmp. 193—195° bildet und in feuchtem und namentlich zerriebenem Zustand eine eigentümlich leuchtend grünlich-gelbe Nuance besitzt, sowohl durch Abspaltung von Blausäure aus μ -Cyan-hydrobenzoin-dianilid:

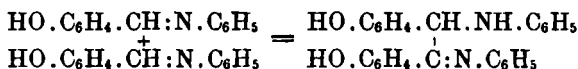


wie auch synthetisch durch Kondensation von Benzoinanilid mit Anilin:



in reiner Form dargestellt. Durch Blausäure-Anlagerung wird es wieder in μ -Cyan-hydrobenzoin-dianilid zurückverwandelt, durch mäßig konzentrierte Salzsäure spaltet es sich beim Erhitzen in Anilidobenzoin und Anilin.

Nach der Literatur ist nun die Benzoin-Synthese mit Benzylidenanilin nicht die erste ihrer Art. Schon in einer 1901 von O. Schwab veröffentlichten Notiz über Kondensationen des α -Oxybenzylidenanilins ²⁾ findet sich nämlich die Angabe, daß diese Verbindung unter geeigneten Bedingungen befähigt ist, nach dem Schema:



sich mit sich selbst zu vereinigen.

Nach Untersuchungen von Bernhard zeigt aber das Schwabsche Produkt eine auffallende Beständigkeit gegen oxydierende Einflüsse und ist nicht fähig, Blausäure anzulagern. Außerdem liefert die Schwabsche Kondensationsmethode, auf Benzylidenanilin übertragen, statt Benzoinanilanilid stets μ -Cyan-hydrobenzoin-dianilid. Hierdurch wurde es in hohem Grade zweifelhaft, daß der Verbindung von Schwab die ihr von diesem Chemiker zugeschriebene Konstitution zukommt, und in der Tat konnten wir feststellen, daß sie eine ganz andere Konstitution hat; sie ist ein Derivat des β, γ -

¹⁾ Bernhard, Über einige zum Dianilido- μ -cyanhydrobenzoin in Beziehung stehende Verbindungen. Von der K. Technischen Hochschule zu München genehmigte Dissertation. München 1906.

²⁾ Diese Berichte 34, 839 [1901].

Benzodihydropyridazin¹⁾ und entspricht in ihrer Zusammensetzung der Formel:



Darstellung des Schwabschen Produktes.

Schwab²⁾ erhielt dasselbe, indem er 10 g *o*-Oxybenzylidenanilin in 30 g Alkohol löste und unter Schütteln mit einer Lösung von 4 g Cyankalium in 10 ccm Wasser versetzte. Es beginnt sich dabei nach etwa 30 Minuten als gelber krystallinischer Körper abzuscheiden, der aus Alkohol umkrystallisiert, bei 155° schmilzt. Auf *o*-Dioxy-benzoin-anilanilid berechnet, betrug die Ausbeute 50% der Theorie.

Bei Wiederholung dieses Versuches unter Anwendung der Schüttelmaschine wurde beobachtet, daß die Menge des angewandten Cyankaliums die Ausbeute wesentlich beeinflusst. Die beste Ausbeute ergab sich, wenn auf 1 Mol. Salicylidenanilin $\frac{1}{2}$ Mol. Cyankalium einwirkte. Wurde die Cyankaliummenge auf 1 Mol. und darüber gesteigert, so bildete sich ein Produkt, das zwischen 135—137° unter Blausäure-Abspaltung schmolz. Näheres über dieses Produkt wird weiter unten (S. 2282) gebracht werden.

Eine bequeme und rasche Darstellung des Schwabschen Produktes besteht darin, daß zu einer Lösung von Anilin (1 Mol.) und Salicylaldehyd (1 Mol.) in Alkohol eine wäßrige Lösung von Cyankalium ($\frac{1}{2}$ Mol.) gegossen und kräftig geschüttelt wird. Nach 3—4-stündigem Schütteln wird das Produkt abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und mit heißem Wasser gewaschen. Auf diese Weise erhält man das Produkt direkt rein vom Schmp. 155°.

0.1801 g Sbst.: 0.5068 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.1485 g Sbst.: 0.4176 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1607 g Sbst.: 12.9 ccm N (19.8°, 719.8 mm). — 0.1207 g Sbst.: 9.9 ccm N (19.6°, 716.3 mm).

Gef. C 76.75, 76.69, H 5.13, 5.36, N 8.69, 8.85.

C₂₆H₂₂O₂N (Formel von Schwab). Ber. C 79.19, H 5.58, N 7.11.

Schwab. Gef. » 79.15, » 4.48, » 7.35.

1.3191 g Sbst., gelöst in 11.16 g Aceton, erhöhten den Siedepunkt um 0.570°. — 1.2260 g Sbst., gelöst in 15.07 g Aceton, erhöhten den Siedepunkt um 0.405°.

Mol.-Gew. Gef. 344, 335.

¹⁾ Vergl. V. v. Richter, Lehrb. d. organ. Chem., 10. Aufl., II, 788.

²⁾ Diese Berichte 34, 840 [1901].

Spaltung des Schwabschen Produktes.

Diese gelang in ätherischer Lösung mittels konzentrierter Salzsäure und ergab als Spaltprodukte Salicylaldehyd und das noch unbekanntes Säureamid des Hydrocyan-salicyliden-anilins:



5 g Schwabsche Verbindung wurden in ätherischer Lösung unter Eiskühlung und stetem Schütteln tropfenweise mit 20 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Die Lösung wurde zuerst violettrot, dann grün, rot und schließlich hellgelb. In der Salzsäure-Schicht hatte sich dann ein grünlich-weißes, krystallinisches Produkt, das salzsaure Salz des Säureamids, abgeschieden. Die Äther-Schicht wurde gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers blieb Salicylaldehyd in einer Meuge von 1 g zurück. Das salzsaure Salz wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält es so in farblosen, mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmp. 183°. Ausbeute 8 g.

0.1521 g Sbst.: 0.3360 g CO₂, 0.0833 g H₂O. — 0.1627 g Sbst.: 0.3597 g CO₂, 0.0872 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 13.5 ccm N (21.8°, 717.9 mm). — 0.1154 g Sbst.: 11.0 ccm N (22.2°, 716.6 mm). — 0.1800 g Sbst.: 0.0917 g Ag Cl.
C₁₄H₁₄N₂O₂.HCl. Ber. C 60.32, H 5.38, N 10.05, Cl 12.76.
Gef. » 60.25, 60.29, » 6.12, 5.99, » 10.10, 10.15, » 12.60.

Die Gewinnung des freien Säureamids gelang nur unter großen Verlusten. Das Salz wurde unter Eiskühlung in verdünnter Natronlauge gelöst und unter Eiskühlung Kohlensäure eingeleitet. Das Säureamid fällt dann in weißen Flocken aus, die sich beim Absaugen zu einem gelblichen Harz zusammenballen. Es wurde ohne weiteres Auswaschen auf Ton abgepreßt und im Exsiccator getrocknet, wobei es allmählich fest und spröde wurde. Aus Benzol krystallisiert es in weißen, benzolhaltigen Nadeln vom Schmp. 63°. Erhitzt man höher, so beobachtet man bei 90° Benzol-Abspaltung; das wieder erstarrte Produkt schmilzt erst gegen 126°.

Da die Austreibung des Benzols durch Erhitzen ein gelbstichiges Produkt liefert, wird das Benzol besser entfernt, indem man das Säureamid in wenig Äther löst und mit Petroläther wieder ausfällt. Auf diese Weise erhält man es in rein weißen, mikroskopisch kleinen Nadeln vom Schmp. 126.5°.

0.1362 g Sbst.: 0.3470 g CO₂, 0.0745 g H₂O. — 0.0944 g Sbst.: 10.1 ccm N (23°, 718.5 mm).

C₁₄H₁₄N₂O₂. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57.
Gef. » 69.48, » 6.12, » 11.38.

Synthese des Säureamids.

10 g des nach den Angaben von W. v. Miller und Plöchl ¹⁾ gewonnenen Hydrocyan-salicyliden-anilins wurden nach und nach in

¹⁾ Diese Berichte 31, 2700 [1898].

100 g konzentrierte Salzsäure eingetragen. Während des Eintragens ballte sich das Nitril teigig zusammen und ging sodann, namentlich beim Schütteln oder Zerdrücken mit einem Glasstab, in Lösung. Kurze Zeit nachher, öfter aber auch schon während des Eintragens, begann die Ausscheidung eines weißen, krystallinischen Produktes. Nach 2—3 Tagen war die Ausscheidung vollendet. Das weiße Produkt schmolz aus Alkohol umkrystallisiert bei 183°. Die Abscheidung und Reindarstellung des Amids selbst wurde in derselben Weise ausgeführt wie früher. Aus Benzol umkrystallisiert, zeigt es ebenfalls Benzolgehalt und schmolz bei 63°, benzolfrei bei 126.5°.

0.1284 g Sbst.: 0.3137 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.0914 g Sbst.: 9.8 ccm N (22.5°, 720 mm).

C₁₄H₁₄N₂O₂. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. > 69.33, > 5.87, > 11.45.

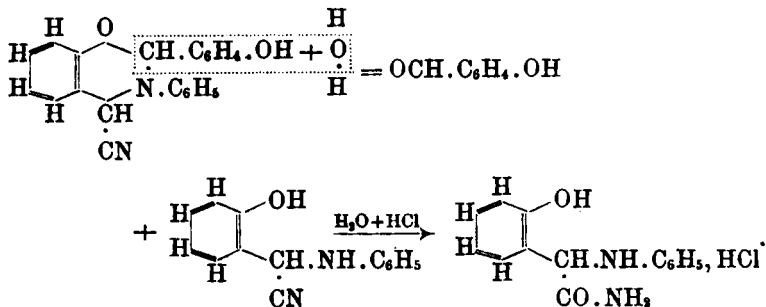
Synthese des Schwabschen Produktes aus Hydrocyan-salicyliden-anilin und Salicylaldehyd.

Da der Aufbau des Schwabschen Produktes aus Salicylaldehyd und dem Säureamid des Hydrocyan-salicyliden-anilins mißlang und das salzsaure Säureamid bei seiner Synthese und bei der Spaltung der Schwabschen Verbindung immer erst nach einiger Zeit auftritt, so ergab sich der Gedanke, daß bei der Spaltung das dem Säureamid zugrunde liegende Nitril zuerst entsteht, und es wurde daher versucht, das Schwabsche Produkt aus Salicylaldehyd und Nitril aufzubauen.

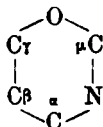
10 g Hydrocyan-salicyliden-anilin wurden in alkoholischer Lösung mit 5.5 g Salicylaldehyd und einer Lösung von 2 g Kali in wenig Wasser in der Schüttelmaschine geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung eines gelben krystallinischen Produktes, dessen Menge sich allmählich vermehrte; gleichzeitig färbte sich die Lösung orangerot. Das Produkt wurde abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und mit heißem Wasser gewaschen. Seine Identität mit der Schwabschen Verbindung ergab sich durch seinen bei 155° liegenden Schmelzpunkt, seine Farbe, seinen Habitus und durch seine Spaltung in Salicylaldehyd und *o*-Oxybenzylanilincarbonamid.

Diese Synthese läßt im Zusammenhalt mit der Spaltung, den Ergebnissen der Analyse und der Feststellung, daß die Schwabsche Verbindung nur eine Hydroxylgruppe enthält — es konnte, wie weiter unten gezeigt wird, nur eine Mononatrium-, eine Monobenzoyl- und eine Monobenzolsulfoverbindung daraus erhalten werden —, bezüglich der Bildungsweise der Schwabschen Verbindung nur

und Hydrocyan-salicyliden-anilin und die Verseifung des letzteren zu dem Säureamid erfolgt in folgender Weise:



Die Kondensation zwischen aromatischen Aldehyden und Hydrocyan-salicyliden-anilin stellt eine neue Synthese dar. Als Grundform des hierbei entstehenden heterocyclischen Ringes ist der Metoxazinring:



anzunehmen, und der rationelle Name für das Schwab'sche Produkt ist hiernach:

μ-o-Oxyphenyl-*N*-phenyl-*α*-cyan-*β,γ*-Benzodihydro-metoxazin.

Ähnlich konstituierte Derivate des Metoxazinringes wurden von M. Betti¹⁾ durch Kondensation von 1 Mol. *β*-Naphthol mit 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Ammoniak oder Amin gewonnen.

Derivate des *μ-o*-Oxyphenyl-*N*-phenyl-*α*-cyan-*β,γ*-Benzodihydro-metoxazins.

Natriumsalz. 5 g Schwabsche Verbindung wurden in Äther gelöst und mit 10-prozentiger Natronlauge kräftig geschüttelt. Nach kurzer Zeit schied sich das Natriumsalz als gelbes, seidenglänzendes Produkt ab. Es zersetzt sich leicht an der Luft; durch Wasser wird es in das Ausgangsprodukt und Natronlauge gespalten. Bei Versuchen, es umzukristallisieren, trat ebenfalls Zersetzung ein. Aus diesem Grunde mußte das frisch dargestellte und mit Äther-Alkohol ausgewaschene Rohprodukt, das bei 249° schmolz, analysiert werden.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1901, II, 347 u. 1009.

0.5228 g Sbst.: 0.1059 g Na_2SO_4 . — 0.3397 g Sbst.: 0.0640 g Na_2SO_4 .
 $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$. Ber. Na 6.57. Gef. Na 6.57, 6.11.

Benzoylverbindung. 5 g Schwabsches Produkt wurden in Äther gelöst, 10-prozentige Natronlauge zugegeben und 6 g Benzoylchlorid unter Schütteln tropfenweise zugesetzt. Die als gelber, krystallinischer Niederschlag sich ausscheidende Benzoylverbindung wurde abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und, nach dem Auswaschen mit heißem Wasser, getrocknet. Sie ist in Alkohol sehr schwer, in Essigäther schwer, in Chloroform und Benzol sehr leicht löslich. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 188°.

0.1071 g Sbst.: 0.3058 g CO_2 , 0.0481 g H_2O . — 0.1537 g Sbst.: 9.4 ccm N (20.2°, 712 mm). — 0.1638 g Sbst.: 9.8 ccm N (18.5°, 717.5 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 77.78, H 4.63, N 6.48.

Gef. » 77.87, » 5.02, » 6.51, 6.46.

Benzolsulfoverbindung. Die Darstellung dieses Produktes geschah analog wie die Gewinnung der Benzoylverbindung.

Das Produkt ist in Benzol, Aceton und Pyridin sehr leicht löslich, in Methyl- und Äthylalkohol schwer, in Petroläther sehr schwer. Aus Alkohol krystallisiert es in büschelig verwachsenen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 162°.

0.2039 g Sbst.: 0.5187 g CO_2 , 0.0790 g H_2O . — 0.1847 g Sbst.: 0.4708 g CO_2 , 0.0775 g H_2O . — 0.1847 g Sbst.: 10.6 ccm N (19.2°, 723.2 mm). — 0.1829 g Sbst.: 10.5 ccm N (20.5°, 723 mm). — 0.2211 g Sbst.: 0.1129 g BaSO_4 .

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 69.23, H 4.27, N 5.96, S 6.83.

Gef. » 69.39, 69.52, » 4.33, 4.69, » 6.26, 6.25, » 7.01.

Kondensation von Hydrocyan-salicyliden-anilin mit Benzaldehyd.

10 g Nitril und 4.8 g Benzaldehyd wurden in Alkohol gelöst und diese Lösung mit 2.4 g Kali in der Schüttelmaschine geschüttelt. Der nach Verlauf einiger Stunden gebildete gelbe Körper wurde abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und mit heißem Wasser gewaschen. Aus Alkohol krystallisiert er in gelben Nadeln vom Schmp. 138°.

Die Spaltung dieses μ, N -Diphenyl- α -cyan- β, γ -Benzodihydrodrometoxazins liefert Benzaldehyd und das salzsaure Salz des o -Oxybenzylanilin-carbonamids, welches schon bei der Spaltung der Schwabschen Verbindung erhalten wurde.

0.1199 g Sbst.: 0.3569 g CO_2 , 0.0556 g H_2O . — 0.1117 g Sbst.: 9.4 ccm N (21.5°, 722.5 mm). — 0.1830 g Sbst.: 14.8 ccm N (16.2°, 720 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 80.77, H 5.13, N 8.97.

Gef. » 81.19, » 5.18, » 9.09, 8.87.

Über eine dem Hydrocyan-salicyliden-anilin isomere Verbindung.

Auf S. 2277 wurde erwähnt, daß bei der Einwirkung von Cyankalium auf Salicyliden-anilin im Verhältnis 1:1 ein gelbes Produkt entsteht, welches zwischen 135—137° unter Blausäure-Abspaltung schmilzt.

Zu seiner Darstellung wurden 10 g Salicyliden-anilin (1 Mol.) in konzentrierter alkoholischer Lösung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 3.4 g Cyankalium (etwas über 1 Mol.) kräftig geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelbes, krystallinisches Produkt ab, das man absaugt, mit wenig Alkohol deckt und mit kaltem Wasser vollends auswäscht. Ausbeute 8—9 g. Es ist in Alkohol, Benzol, Essigäther, Aceton leicht löslich. Aus Benzol krystallisiert es in derben, längsgestreiften Prismen.

0.1973 g Sbst.: 0.5453 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.1875 g Sbst.: 0.5202 g CO₂, 0.0936 g H₂O. — 0.1958 g Sbst.: 22.4 ccm N (19°, 714.3 mm). — 0.2264 g Sbst.: 25.6 ccm N (19°, 714 mm).

C₁₄H₁₂N₂O. Ber. C 75.00, H 5.35, N 12.50.
Gef. » 75.37, 75.66, » 5.71, 5.58, » 12.57, 12.42.

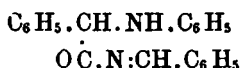
1.4012 g Sbst. in 27.5 g Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.645°. —
1.1628 g Sbst. in 23.94 g Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.65°. —
0.1550 g Sbst. in 25.8 g Benzol erniedrigten den Gefrierpunkt um 0.145°.

Mol.-Gew. Ber. 224. Gef. 211, 200, 207.

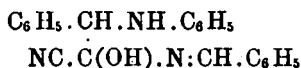
Es liegt also eine Substanz vor, deren prozentische Zusammensetzung und Molekulargröße mit der des Hydrocyan-salicyliden-anilins übereinstimmt.

Außer in der angegebenen Weise entsteht das gelbe Produkt noch auf verschiedenen anderen Wegen:

W. v. Miller und Plöchl¹⁾ erhielten durch Kondensation von Benzaldehyd, Benzyliden-anilin und Cyankalium die schon erwähnten, von ihnen für substituierte Säureamide von der Konstitution:

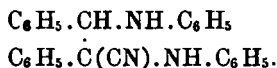


gehaltenen Körper; ferner bei Anwendung von Benzaldehyd, Hydrocyan-benzyliden-anilin und Cyankalium eine Verbindung, der sie die Konstitution:



beilegen.

Bringt man Benzylidenanilin, Hydrocyanbenzylidenanilin und Cyankalium in Reaktion, so entsteht nach Flessa²⁾ μ -Cyanhydrobenzoin-dianilid:



¹⁾ Diese Berichte 29, 1732 und 1738 [1896].

²⁾ Flessa, Dissertation, S. 18.

Das gleiche Produkt erhielt Bernhard¹⁾ durch Kondensation von Benzaldehyd, Anilin und Cyankalium.

Überträgt man diese Kondensationsversuche auf die entsprechenden Abkömmlinge des Salicylaldehyds, so bildet sich in allen Fällen das gelbe Produkt vom Schmp. 135—137°.

Bei Ausführung der Reaktion nach Bernhard muß auf 1 Mol. Aldehyd, 1 Mol. Anilin und mindestens 1 Mol. Cyankalium einwirken; denn bei Änderung des molekularen Verhältnisses zwischen Anilin und Salicylaldehyd und bei Anwendung geringerer Cyankalium-Mengen entsteht die Schwabsche Verbindung.

Das gelbe Produkt steht zum Hydrocyan-salicyliden-anilin in nahen Beziehungen. Beim Schütteln seiner alkoholischen Lösung mit der molekularen Menge Salicylaldehyd und alkoholischem Kali schied sich wie bei Anwendung von Hydrocyan-salicyliden-anilin das Schwabsche Produkt ab. Mit Benzaldehyd kondensiert sich der gelbe Körper unter dem Einfluß von alkoholischem Kali zum μ , *N*-Diphenyl- α -cyan- β , γ -Benzo-dihydrometoxazin. Beim Schütteln der ätherischen Lösung des gelben Produktes mit konzentrierter Salzsäure bildet sich fast glatt das salzsaure Salz des *o*-Oxybenzylanilin-carbouamids.

Besonders deutlich treten die nahen Beziehungen des gelben Körpers und des Hydrocyan-salicyliden-anilins dadurch hervor, daß es gelingt, das letztere quantitativ in das gelbe Isomere überzuführen. Die Isomerisation gelang mit Cyankalium, Kaliumcarbonat und Natriumäthylat.

5 g Hydrocyan-salicyliden-anilin wurden in alkoholischer Lösung mit 1.5 g Cyankalium geschüttelt. Die zunächst fast-farblose Lösung wird allmählich gelb bzw. gelbrot und scheidet nach einiger Zeit das gelbe Produkt ab. Ganz ebenso sind die Erscheinungen bei Anwendung von Kaliumcarbonat. Bei Anwendung einer alkoholischen Natriumäthylatlösung genügt schon der Zusatz einiger Tropfen, um 5 g Hydrocyan-salicyliden-anilin in das isomere gelbe Produkt überzuführen.

Die Versuche, die gelbe Verbindung in das Hydrocyan-salicyliden-anilin zurückzuverwandeln, konnten nicht verwirklicht werden. Von Bedeutung ist es ferner, daß es auch nie gelang, das benzoilylierte Hydrocyan-salicyliden-anilin in ein der gelben Verbindung analoges Produkt überzuführen.

Diese Tatsache spricht dafür, daß bei der Umwandlung des Hydrocyan-salicyliden-anilins in sein gelbes Isomere die Hydroxylgruppe eine Rolle spielt. Die bis jetzt aufgefundenen Beziehungen

¹⁾ Bernhard, Dissertation, S. 10.

zwischen den beiden Isomeren lassen aber eine endgültige Aufstellung einer Strukturformel für das gelbe Produkt noch nicht zu.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Anhang.

Über ein aus Salicylaldehyd, Anilin und Cyankalium in der Hitze entstehendes Kondensationsprodukt.

Bernhard¹⁾ hat beobachtet, daß bei der Darstellung der Schwabschen Verbindung sich aus der Mutterlauge dieser Substanz bei längerem Stehen dunkelrote Krystalle vom Schmp. 258° abscheiden.

Das nähere Studium der Bildungsweise dieses Körpers ergab, daß er nach sämtlichen Methoden, die zur Schwabschen Verbindung und dem gelben Isomeren des Hydrocyan-salicyliden-anilins führen, in mehr oder weniger großer Menge entsteht, wenn die Kondensation unter längerem Kochen am Rückflußkühler ausgeführt wird.

In guter Ausbeute gewinnt man den Körper durch 2—3-stündiges Erhitzen von 10 g Salicylaldehyd und 8 g Anilin mit 2.5 g Cyankalium in alkoholischer Lösung. Die zuerst gelbrote Lösung färbt sich unter Auftreten von Ammoniak und Isonitril-Geruch allmählich dunkel und scheidet innerhalb 2—3 Tagen ein schmutzig rotes, krystallinisches Produkt aus, das abgesaugt, mit Alkohol gedeckt und dann mit heißem Wasser gewaschen wird. In Alkohol, Äther, Essigäther ist es sehr schwer löslich, leicht in Pyridin. Aus letzterem krystallisiert es in zwei verschiedenen Krystallformen. Aus einer konzentrierten Lösung scheiden sich in der Hauptsache augitähnliche Prismen neben büschelförmig verwachsenen Nadeln ab; aus der mit Wasser verdünnten Lösung fällt der Körper hauptsächlich in Nadeln aus. In manchen Fällen wurde nur eine der beiden Ausbildungsformen erhalten. Prismen und Nadeln hatten den gleichen Schmelzpunkt und lieferten die gleichen Analysenresultate.

Nadeln: 0.1397 g Sbst.: 0.3861 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.1973 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 716 mm).

Prismen: 0.1810 g Sbst.: 0.4987 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.2199 g Sbst.: 15.8 ccm N (18.3°, 717 mm).

Gef. C 75.38, 75.14, H 4.42, 4.18, N 8.01, 7.94.

0.3098 g Sbst., gelöst in 20.9 g Benzol, erhöhten den Siedepunkt um 0.130°. — 0.3145 g Sbst. in 20.08 g Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.135°. — 0.3129 g Sbst. in 21.84 g Benzol erhöhten den Siedepunkt um 0.125°.

Mol.-Gew. Gef. 304, 310, 306.

¹⁾ Bernhard, Dissertation, S. 20.

Das rote Produkt zeichnet sich durch seine große Beständigkeit gegen Hitze und gegen Säuren aus. Durch Kochen mit verdünnten Ätzalkalien wird es aber leicht zersetzt, wobei Anilin nachgewiesen werden konnte. Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht in der Hauptsache Anilin.

Acetylderivat: 3 g des Produktes wurden in Essigsäureanhydrid gelöst und die Acetylierung unter Zugabe eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure herbeigeführt. Das gelbgrün fluoreszierende Gemisch wurde dann in verdünnte Natronlauge gegossen und das abgeschiedene Harz mit Wasser verrieben, wobei ein krystallinisches Produkt erhalten wurde. Aus Alkohol krystallisiert es in seidenglänzenden hellgelben Nadeln vom Schmp. 195°.

0.1573 g Sbst.: 0.4211 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1462 g Sbst.: 0.3901 g CO₂, 0.0587 g H₂O. — 0.1753 g Sbst.: 11.45 ccm N (18°, 717.3 mm). — 0.1737 g Sbst.: 11.40 ccm N (18.6°, 714 mm).

Gef. C 73.01, 72.77, H 4.54, 4.49, N 7.23, 7.22.

Benzoylderivat: Die Benzoylierung wurde durch 1-stündiges Kochen des roten Körpers mit Benzoylchlorid am Rückflußkühler bewerkstelligt. Aus Amylalkohol krystallisiert es in gelbbraunen, mikroskopisch kleinen, verwachsenen Gebilden vom Schmp. 227°.

0.1782 g Sbst.: 0.4963 g CO₂, 0.0691 g H₂O. — 0.1913 g Sbst.: 0.5350 g CO₂, 0.0715 g H₂O. — 0.2273 g Sbst.: 12.8 ccm N (19°, 696.7 mm).

Gef. C 75.96, 76.27, H 4.34, 4.18, N 6.03.

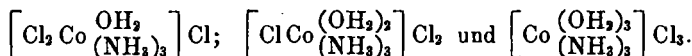
Aus den Analysen des Acetyl- und Benzoylderivats geht hervor, daß wahrscheinlich nur eine acylierfähige Gruppe im roten Körper vorhanden ist.

Die Untersuchung des Produktes wird fortgesetzt.

362. A. Werner: Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms. VIII. Über Triammin-chromsalze.

(Eingegangen am 1. Juli 1910.)

Ich habe früher nachgewiesen, daß sich vom Trichlor-triammin-kobalt, (NH₃)₃CoCl₃, drei verschiedene Hydrate ableiten, denen folgende empirische Formeln, (NH₃)₃CoCl₃ + 1 H₂O, (NH₃)₃CoCl₃ + 2 H₂O und (NH₃)₃CoCl₃ + 3 H₂O und folgende Konstitutionsformeln zukommen:



Die erste Verbindung enthält ein, die zweite zwei und die dritte drei ionogen gebundene Chloratome. Unter Berücksichtigung der Stabilität der Aquochromsalze durfte man erwarten, daß die diesen Kobaltverbindungen entsprechenden Verbindungstypen in der Chromreihe wesentlich beständiger sein würden. Wir haben deshalb ihre