

# Über Condensationsversuche von Isobutyraldol mit Anilin

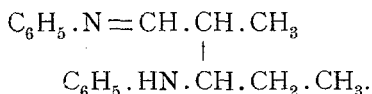
von

**Ernst Friedjung und Gustav Moßler.**

Aus Prof. Liebens chemischem Laboratorium an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1901.)

Bei Condensationsversuchen von Aldehyden mit Anilin wurden Verbindungen erhalten, die ein Stickstoff-Kohlenstoffpaar in der Bindung  $=C=N-$  enthielten, welche für die von H. Schiff<sup>1</sup> zuerst aufgefundenen Basen charakteristisch ist. Basen dieser Art wurden von Miller<sup>2</sup> als wesentliche intermediäre Producte bei der von ihm und Döbner durchgeführten Chinaldinsynthese<sup>3</sup> angesehen. Bestätigt wurde diese Annahme durch die Arbeiten, welche von F. Eckstein<sup>4</sup> über Condensation von Acetaldehyd mit Anilin, und von L. Sender<sup>5</sup> über Condensation von Propionaldehyd mit Anilin ausgeführt wurden. Hier wurden Alkylidenaniline gefunden, die man als Producte der Wechselwirkung eines Aldolmolecöls mit zwei Molecülen Anilin auffassen kann, z. B.:



Dieselben gaben beim Erhitzen mit Salzsäure unter Anilinabspaltung nach der oben erwähnten Synthese Chinolinderivate.

<sup>1</sup> Annalen, 131, 118.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 24, 1725.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 15, 3077.

<sup>4</sup> Berl. Ber., 25, 2029.

<sup>5</sup> Berl. Ber., 25, 2033.

Über das Condensationsproduct von Isobutyraldehyd mit Anilin geben v. Miller und Plöchl<sup>1</sup> an, dass eine solche aldolartige Polymerisation von zwei Moleculen nur partiell erhalten werden konnte, und dass Versuche, aus diesem Körper ein Chinolinderivat zu erhalten, erfolglos blieben.<sup>2</sup>

Über Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahmen wir es, Condensationsversuche von Isobutyraldol mit Anilin anzustellen, um zu ermitteln, ob sich hiebei eine den Schiff'schen Basen entsprechende Verbindung ergeben würde, und ob sich dieselbe bei der Behandlung mit Säuren zu einem Chinolinderivate, etwa zu einem Dimethylisopropyldihydrochinolin, zusammenschließen würde.

### Condensationsversuche.

Isobutylalkohol wurde nach der Fossek'schen Methode mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Aldehyd verarbeitet, dieser durch Polymerisation gereinigt und nach der Vorschrift von M. Brauchbar<sup>3</sup> zu Aldol condensiert. Dieses Aldol wurde mit frisch destilliertem Anilin im Verhältnisse der Moleculargewichte — 10 g Aldol auf 6.4 g Anilin — gemengt. Hiebei konnte keine merkbare Wärmetönung beobachtet werden, und die beiden Körper mischten sich zu einer anfangs farblosen, später gelblich werdenden gleichförmigen Flüssigkeit. Nach eintägigem Schütteln war der Geruch von Anilin noch deutlich wahrnehmbar, weshalb wir vermutheten, dass die Condensation nicht zu Ende verlaufen sei, und zur Durchführung derselben ein Condensationsmittel zusetzten. Als solches diente Pottasche entweder in fester Form oder in gesättigter wässriger Lösung, ferner Zinkchlorid. Nach zweitägigem Schütteln mit dem Condensationsmittel erhielten wir ein gelbes Öl, das einen von dem des Aldol und Anilin verschiedenen Geruch aufwies. War die Condensation mit Pottasche bewirkt worden, so wurde das Öl durch Ausäthern von dem Condensationsmittel getrennt, durch Stehenlassen über getrocknetem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder entwässertem

<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, 2021.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 25, 2073.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 1896, 643.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  von dem bei der Anlagerung ausgetretenen Wasser befreit und nach dem Abdampfen des filtrierten Äthers der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen. Bei 95 bis 115°, unter einem Drucke von 26 *mm*, gieng eine farblose, dickliche Flüssigkeit über, während als Rückstand eine gelblich gefärbte Masse blieb, die über Nacht zum Theile zu Krystallen erstarrte. Wurde als Condensationsmittel Zinkchlorid verwendet, so wurde das Reactionsgemisch alkalisch gemacht, ausgeäthert und wie oben beschrieben weiter verarbeitet. Auch hier blieb ein später theilweise krystallisierender Rückstand.

In der Folge fanden wir als das beste Condensationsmittel gesättigte Pottaschelösung, die gleich nach dem Zusammenwägen von Aldol und Anilin in gleichem Volumen zugesetzt wurde. Nach zweitägigem Schütteln war die Condensation vollzogen, worauf das oben schwimmende Öl ausgeäthert und vor der Destillation über entwässertem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet wurde.

#### Eigenschaften des Condensationsproductes.

Lässt man das Condensationsproduct, gleichgiltig, ob es vorher destilliert oder ob es bloß in ätherischer Lösung durch getrocknetes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  vom Wasser befreit wurde, einige Zeit unter Luftzutritt stehen, so scheiden sich Krystalle in strahlenförmigen Aggregaten ab. Bei längerer Dauer geht die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei über, der aber selbst nach wochenlangem Stehen nicht vollständig erstarrt, sondern zum größeren Theile aus einem gelb gefärbten Öle besteht.

Wie schon erwähnt, steigt während der Destillation des Condensationsproductes der Siedepunkt um 20°, weshalb wir durch wiederholte fractionierte Destillation eine Trennung versuchten. Wir erhielten auf solche Weise zwei deutlich differenzierte Siedepunkte, 86 bis 87° und 106 bis 109° unter einem Drucke von 18 *mm*.

#### Untersuchung der Krystalle.

Die, wie früher erwähnt, durch Stehenlassen des Condensationsproductes erhaltenen Krystalle wurden nach dem Abpressen aus heißem Alkohol umkrystallisiert und bildeten farblose Blättchen mit dem Schmelzpunkte von 131°.

Verbrennungen der Krystalle lieferten folgende Resultate:

- I. 0·157 g Substanz gaben 0·4519 g CO<sub>2</sub> und 0·0912 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0·1116 g Substanz gaben 0·3195 g CO<sub>2</sub> und 0·0652 g H<sub>2</sub>O.
- I. 0·0836 g Substanz gaben 12·1 cm<sup>3</sup> N bei 23° und 740 mm Druck.
- II. 0·0764 g Substanz gaben 10·3 cm<sup>3</sup> N bei 20° und 756 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N
C . . . . .	78·48	78·09	78·26
H . . . . .	6·45	6·5	6·52
N . . . . .	15·87	15·34	15·21

Diese Resultate führen zu der Formel C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N, welche doppelt genommen auf Hydrazobenzol C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> stimmt, womit auch der Schmelzpunkt von 131° im Einklange steht. Um jeden Zweifel an der Identität des gefundenen Körpers mit Hydrazobenzol auszuschließen, machten wir die für das letztere charakteristische Benzidinumlagerung. Wir erhielten hiebei einerseits das schwerlösliche Benzidinsulfat, anderseits nach dem Umkrystallisieren der entstandenen Krystalle aus heißem Wasser Benzidin mit einem Schmelzpunkte von 122°.

Wie schon erwähnt, blieben auch bei der Destillation Rückstände, die theilweise Krystalle bildeten. Diese wurden von mehreren Versuchen gesammelt, aus heißem Alkohol umkrystallisiert und zeigten den Schmelzpunkt von 131°.

Der Verbrennung unterworfen gaben:

- 0·1135 g Substanz 0·326 g CO<sub>2</sub> und 0·068 g H<sub>2</sub>O, ferner
- 0·1072 g Substanz 15·1 cm<sup>3</sup> N bei 22° und 742 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>
C . . . . .	78·34	78·26
H . . . . .	6·66	6·52
N . . . . .	15·56	15·21

Es erscheint somit sowohl der beim Stehenlassen des Condensationsproductes auskrystallisierende Körper, wie auch die aus den Destillationsrückständen entstehende Krystalle mit Hydrazobenzol identisch.

### Untersuchung der niedrig siedenden Fraction.

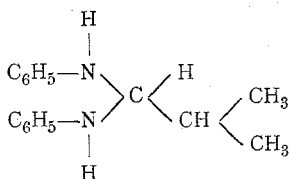
Der unter einem Drucke von 18 *mm* bei 86 bis 87° übergehende Körper stellt ein farbloses, dickliches Öl von eigenthümlich brenzlichem Geruche dar. Der Verbrennung unterworfen gaben:

- I. 0·128 *g* Substanz 0·3732 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0973 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1406 *g* Substanz 0·4106 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1062 *g* H<sub>2</sub>O.  
 I. 0·1754 *g* Substanz 18·6 *cm*<sup>3</sup> N bei 19° und 750 *mm* Druck.  
 II. 0·206 *g* Substanz 21·7 *cm*<sup>3</sup> N bei 20° und 746 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N
C . . . . .	79·53	79·65	80·00
H . . . . .	8·45	8·39	8·33
N . . . . .	12·02	11·83	11·66

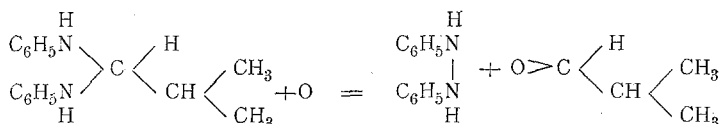
Die gefundenen Procentzahlen entsprechen der einfachsten Formel C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N. Doch darf man wohl die doppelte Formel C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> annehmen, die aufgelöst einem Körper



zukommen würde. Einen homologen Körper, der Anlagerung von zwei Molecülen Anilin an ein Molecül Aldehyd unter Wasseraustritt entsprechend, erhielt bereits Schiff<sup>1</sup> bei der Condensation von Acetaldehyd mit Anilin. Offenbar hatte sich also theilweise aus dem Aidol Aldehyd zurückgebildet, der mit dem Anilin in der in der Formel zum Ausdrucke gelangten Weise reagiert.

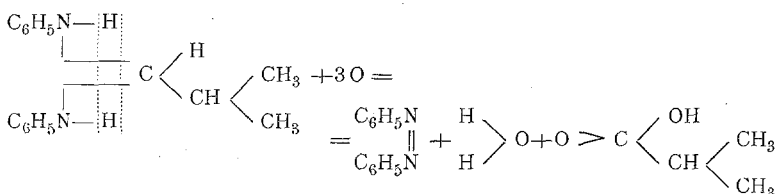
<sup>1</sup> Ann., Suppl., III, 343.

Aus diesem Körper lässt sich auch das Entstehen des Hydrazobenzols erklären, indem der Luftsauerstoff durch Oxydation den Körper einerseits in Hydrazobenzol, anderseits in Isobutyraldehyd spaltet, wie es folgende Gleichung angibt:



### Oxydation der niedrig siedenden Substanz.

Um zu beweisen, dass der Sauerstoff der Luft die Spaltung in dem oben angegebenen Sinne herbeiführt, trieben wir längere Zeit durch die Flüssigkeit einen Strom trockenen Sauerstoffs, der beim Austritte zuerst in eine vorgelegte erwärmte ammoniaikalische Silberlösung, später in eine stark verdünnte Chromsäurelösung geleitet wurde. Das Auftreten eines deutlichen Silberspiegels, sowie die Grünfärbung der Chromsäurelösung bewiesen die Abspaltung des Aldehyds; doch konnte dieser wegen der langen Dauer der Reaction und seiner großen Flüchtigkeit als solcher nicht gefasst werden. Nach viertägigem Durchleiten hatte sich eine erhebliche Menge von Krystallen abgesetzt, die durch den Schmelzpunkt als Hydrazobenzol charakterisiert waren. Um jedoch auch die andere Componente mit voller Deutlichkeit nachzuweisen, unterwarfen wir einen anderen Theil des Körpers der Oxydation mit alkalischer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung. Die Menge des  $\text{KMnO}_4$  wurde so bemessen, dass auf ein Molecül des Körpers  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$  drei Atome Sauerstoff einwirken sollten, um einerseits den abzusplattendes Aldehyd zu Isobuttersäure zu oxydieren, anderseits das Hydrazobenzol in seine nächst höhere Oxydationsstufe — Azobenzol — zu überführen:



Nach zweitägigem Schütteln war die über dem abgeschiedenen Braunstein befindliche Flüssigkeit fast farblos und wurde, um das in Wasser schwer lösliche Azobenzol in das Filtrat zu bekommen, unter Zusatz von Äther abgesaugt. Die obenauf schwimmende, roth gefärbte Ätherschichte wurde von der wässerigen Lösung getrennt, und das nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende rothe, dickflüssige Öl im Vacuum zur Krystallisation hingestellt. Nach einiger Zeit war die Flüssigkeit in röthlichgelbe Krystalle übergegangen, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 68 bis 69°, den des Azobenzols zeigten.

Die wässerige Lösung wurde nach dem Ansäuern mit  $H_2SO_4$  der Wasserdampfdestillation unterworfen und das Destillat zur Herstellung eines Salzes mit  $CaCO_3$  am Rückflusskühler gekocht. Die nach dem Abfiltrieren von überschüssigem  $CaCO_3$  gewonnene Flüssigkeit lieferte nach dem Eindampfen ein Kalksalz, das bei 100° getrocknet wurde. Beim Glühen gaben:

0·3398 g Substanz 0·0938 g CaO und  
0·6796 g Substanz 0·1818 g CaO.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$Ca(C_4H_7O_2)_2$
27·6	26·75	26·16

Dadurch erscheint auch das zweite Spaltungsproduct, der Isobutyraldehyd, zur entsprechenden Säure oxydiert nachgewiesen.

#### Untersuchung der höher siedenden Fraction.

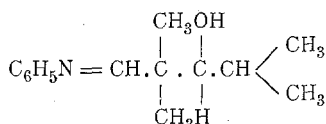
Die unter einem Drucke von 18 *mm* bei 106 bis 109° übergehende Flüssigkeit stellt gleich der niedriger siedenden ein farbloses dickes Öl mit ähnlichem Geruche dar. Verbrannt gaben:

- I. 0·178 g Substanz 0·4992 g  $CO_2$  und 0·1518 g  $H_2O$ .
- II. 0·1792 g Substanz 0·5036 g  $CO_2$  und 0·1504 g  $H_2O$ , ferner  
0·216 g Substanz 12·2  $cm^3$  N bei 21° und 746 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{21}NO$
	I	II	
C .....	76·5	76·65	76·71
H .....	9·48	9·32	9·58
N .....	6·3		6·39

Die Formel  $C_{14}H_{21}NO$  entspricht einem aus Isobutyraldol und Anilin unter Abspaltung von Wasser entstandenen Condensationsproducte von der Formel:



Wir versuchten nun, durch Einwirkung von Säuren, wobei sich das Hydroxyl des Aldols mit einem Wasserstoffatom des Anilinrestes als Wasser abspalten sollte, den Körper zu einem Chinolinderivate zu schließen. Hiebei konnten wir die leichte Zersetzlichkeit des Körpers durch Säuren constatieren und durch die Spaltungsproducte die Constitution desselben ermitteln.

### Verhalten gegen Säuren.

#### a) Gegen Salzsäure.

Fügt man zu überschüssiger, in Eiskühlung befindlicher, verdünnter Salzsäure den Körper tropfenweise zu, so tritt geringe Erwärmung und schwacher Geruch nach Aldehyd auf. Nach einstündigem Stehen wurde alkalisch gemacht, das oben schwimmende Öl in Äther aufgenommen und nach Verdampfen desselben der Destillation unterworfen. Hiebei konnte fast die ganze Menge des verwendeten Körpers unverändert zurückgewonnen werden.

Kocht man Isobutyraldolanilin mit der  $1\frac{1}{2}$ fachen Menge circa 30procentiger Salzsäure — nach der Vorschrift für die Chinaldinsynthese — durch vier Stunden am Rückflusskühler, so tritt unter Rothfärbung deutlicher Geruch nach Aldehyd auf. Nach dem Alkalischemachen wird die entstehende schwarze Masse ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Äthers im



Vacuum destilliert. Es gieng eine Flüssigkeit über, die durch die bekannten Reactionen als Anilin nachgewiesen wurde. Zurück bleibt eine rothbraune Masse, die offenbar von verharztem Aldehyd her stammt. Ein gleiches Resultat ergab die Behandlung mit gasförmiger Salzsäure.

b) Gegen Schwefelsäure.

Das Condensationsproduct wurde zu in Eiskühlung befindlicher, concentrirter  $H_2SO_4$  gefügt und erst durch eine Stunde, später einen Tag lang mit dieser stehen gelassen. Die schon bei der Behandlung mit Salzsäure gemachte Erfahrung ließ eine Erwärmung unthunlich erscheinen. Die roth gefärbte Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Um das durch eine eventuelle Spaltung des Condensationsproductes entstandene Anilin zu entfernen, wurde die übergegangene Flüssigkeit bis zur klaren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit  $KNO_2$  diazotiert, eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, mit KOH alkalisch gemacht und neuerdings mit Wasserdampf destilliert. Hiebei geht nichts über, hingegen bleibt im Kolben eine harzige braune Masse von verharztem Aldehyd zurück. Es war offenbar das Condensationsproduct aufgespalten und das Anilin in Phenol übergeführt worden.

Auch mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit erwärmt, tritt diese Verharzung unter Anilinabscheidung ein. Diese leichte Zersetzlichkeit des Körpers mit Säuren benützten wir, um seine Zusammensetzung festzustellen. Zu diesem Zwecke musste der Aldehyd der verharzenden Wirkung der Schwefelsäure entzogen werden, weshalb wir die Versuchsbedingungen änderten. 5 g des Körpers wurden zu 20procentiger  $H_2SO_4$  gefügt und im Wasserbade am Rückflusskühler kurze Zeit hindurch auf  $70^\circ$  erwärmt. Es trat starker Geruch nach Aldehyd auf, woraufhin ein Dampfstrom durchgeschickt wurde, der den Aldehyd zur Verhinderung der Verharzung mitnehmen sollte. Das übergegangene Destillat, das bei einer Probe starken Silberspiegel gab, wurde mit einem Fractionieraufsatz destilliert, wobei von  $63$  bis  $65^\circ$  der Aldehyd übergieng. Der Rückstand nach der Wasserdampfdestillation wurde alkalisch gemacht

und neuerdings mit Wasserdampf destilliert. Es giengen ölige Tropfen über, die nach der Trennung vom Wasser, mit Essigsäureanhydrid und Eisessig gekocht, in Acetanilid übergeführt wurden, welches durch den Schmelzpunkt von  $122^{\circ}$  als solches festgestellt wurde. Wir hatten somit Aldehyd, durch Rückbildung aus Aldol entstanden, einerseits und Anilin andererseits als Spaltungsproducte erhalten, womit die Zusammensetzung des Körpers  $C_{14}H_{21}NO$  klargelegt erscheint.

### Verhalten gegen Zinkchlorid.

Um die zur Ringschließung nothwendige Wasserabspaltung, die sich wegen der leichten Zersetzlichkeit des Körpers mit Säuren nicht vornehmen ließ, durchzuführen, erwärmten wir das Condensationsproduct mit der dreifachen Menge frisch geschmolzenen  $ZnCl_2$  auf  $220^{\circ}$ . Dann wurde alkalisch gemacht und mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen desselben und nach dem Destillieren hinterbleibt, wie immer, eine rothgelbe Harzmasse. Es war also auch hier Zersetzung eingetreten.

Da die Beobachtungen, die wir bei der vorerwähnten Condensation von Isobutyraldol mit Anilin gemacht hatten, mit Lettenmayers<sup>1</sup> Angaben über die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf Anilin theilweise nicht in Einklang zu stehen schienen, außerdem keine sicheren Angaben über Siedepunkte und Verbrennungsanalysen zur Bestätigung seiner Annahmen vorlagen, wiederholten wir eine Condensation der beiden letzt-erwähnten Körper. Nach der Vorschrift Lettenmayers erhielten wir ein gelbes, öliges Product, von dem ein Theil zur Gewinnung der von ihm erwähnten Krystalle stehen gelassen, der andere der fractionierten Destillation unterworfen wurde.

### Untersuchung der Krystalle.

Nach dreitägigem Stehen hatten sich Krystalle abgeschieden, von denen Lettenmayer annimmt, dass sie eine Base von secundärer Natur und wahrscheinlich doppeltem Molecüle bilden, die den von Eckstein und Sender dargestellten

---

<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, 2039.

Äthyliden- respective Propylidenverbindungen entspräche. Der von ihm mit  $140^\circ$  angegebene Schmelzpunkt lag für die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz bei  $131^\circ$ , dem Schmelzpunkte des Hydrazobenzols.

Der Verbrennung unterworfen gaben:

0·1874 g Substanz 0·5393 g  $\text{CO}_2$  und 0·1133 g  $\text{H}_2\text{O}$ , ferner  
0·1235 g Substanz 17  $\text{cm}^3$  N bei  $20^\circ$  und 744 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$
C .....	78·49	78·26
H .....	6·72	6·52
N .....	15·41	15·21

Bei der Benzidinumlagerung erhielten wir das schwerlösliche Benzidinsulfat. Es erscheinen somit diese Krystalle genügend als das von uns vermuthete Hydrazobenzol charakterisiert.

### Ergebnis der fractionierten Destillation.

Aus der frisch dargestellten und in ätherischer Lösung durch trockenes  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entwässerten öligen Base erhielten wir nach mehrmaligem fractionierten Destillieren die differenzierten Siedepunkte von  $87$  und  $95^\circ$  bei einem Drucke von 18 mm.

Die niedrig siedende, farblose, dickliche Flüssigkeit ließ schon durch den Siedepunkt ihre Identität mit dem von uns bei der Condensation von Isobutyraldol und Anilin aufgefundenen Körper  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$  voraussehen.

Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0·1038 g Substanz gaben 0·3027 g  $\text{CO}_2$  und 0·0761 g  $\text{H}_2\text{O}$  und  
0·1143 g Substanz gaben 11·9  $\text{cm}^3$  N bei  $19^\circ$  und 748 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$
C .....	79·55	80·00
H .....	8·15	8·33
N .....	11·82	11·66

Bei dem Constitutionsnachweise beschränkten wir uns darauf, einen Theil der Flüssigkeit unter Luftzutritt stehen zu lassen, der schon am nächsten Tage zu Krystallen vom Schmelzpunkte 131° erstarrt war.

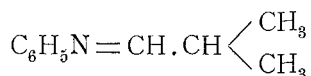
Das bei 95° unter einem Drucke von 18 mm übergehende farblose Öl lieferte bei der Verbrennung folgende Resultate:

0·2202 g Substanz gaben 0·657 g CO<sub>2</sub> und 0·1764 g H<sub>2</sub>O.  
 0·1306 g Substanz gaben 11·2 cm<sup>3</sup> N bei 17° und 746 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N
C.....	81·38	81·63
H.....	8·9	8·84
N.....	9·76	9·52

Das Übereinstimmen der durch die Verbrennungsanalyse gefundenen Procentzahlen mit den für ein Anlagerungsproduct von Isobutyraldehyd mit Anilin unter Wasseraustritt berechneten lässt den Schluss zu, dass hier der Körper von der Formel



vorliegt. Es schien uns von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob diesem Körper die einfache oder doppelte Molecularformel zukommt, da bei der Condensation von Acetaldehyd und Propionaldehyd mit Anilin von Eckstein,<sup>1</sup> beziehungsweise Sender<sup>2</sup> dimoleculare Körper beschrieben wurden, die unter Anilinabsplaltung bei der Behandlung mit Säuren Chinolinderivate gaben. Auch v. Miller<sup>3</sup> gibt an, dass das Anilid des Isobutyraldehyds, wenn auch nur partiell, eine solche Polymerisation zu einem dimolecularen Körper zeigt, weshalb wir mit dem Körper Moleculargewichtsbestimmungen nach der Bleier-Kohnschen Methode vornahmen.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 25, 2029.

<sup>2</sup> Berl. Ber., 25, 2033.

<sup>3</sup> Berl. Ber., 25, 2021.

Heizdampf Anilin, Constante =  $84 \cdot 16$  *mm* Hg.

I. Substanz 0·0682, abgelesen 36 *mm* Hg.

II. Substanz 0·0602, abgelesen 34 *mm* Hg.

Moleculargewicht:

I	II	Theorie
156	149	147

Dadurch erscheint festgestellt, dass dem Körper nur die einfache Formel  $C_{10}H_{13}N$  zukommt, und dass die Annahme einer partiellen Polymerisation auf das Nichterkennen der Krystalle als Hydrazobenzol zurückzuführen ist.

---

Wir erfüllen zum Schlusse eine angenehme Pflicht, wenn wir unseren verehrten Lehrern Herrn Hofrath Prof. Dr. Lieben und Herrn Dr. C. Pomeranz den besten Dank für die liebenswürdige Unterstützung aussprechen, die sie unserer Arbeit durch ihre Rathschläge angedeihen ließen.

---