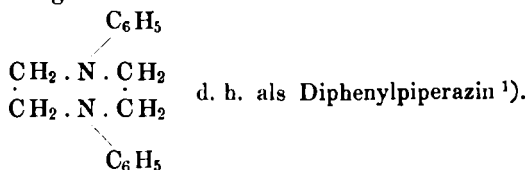


**158. F. Moos: Ueber einige Condensationsproducte von Aethylenanilin mit Aldehyden.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]  
(Eingegangen am 17. März.)

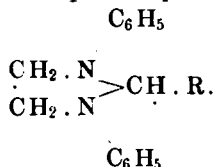
Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin erhielt bekanntlich A. W. Hofmann 1859 zwei neue Basen, das Aethylenanilin und das Diäthylenanilin. Letztere Substanz muss als ein ringförmiges Gebilde von folgender Constitution betrachtet werden:



Diese Substanz ist von beträchtlicher Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien, was offenbar auf die Beständigkeit des sechsgliedrigen Ringes zurückzuführen ist.

Es schien nun von Interesse, analoge Ringschliessungen auf ihr Verhalten hin zu untersuchen, und auf Veranlassung von Professor O. Fischer studirte ich die analogen fünfgliedrigen Ringe, die man leicht aus dem Aethylenanilin mit Hülfe von Aldehyden gewinnen kann.

Die bisher erhaltenen Körper entsprechen dem allgemeinen Bild



Es zeigt sich nun die interessante Thatsache, dass diese einen fünfgliedrigen Ring enthaltenden Substanzen mit der grössten Leichtigkeit durch Säuren wiederum in ihre Componenten zerfallen. Diese Körper verhalten sich also wie Benzylidenbasen.

1. Benzaldehyd und Aethylenanilin vereinigen sich unter Wasseraustritt beim Erhitzen. Am einfachsten gewinnt man das Condensationsproduct durch Erhitzen gleicher Moleküle bis zum Siedepunkt. Die Operation ist rasch beendet. Man kocht den Rückstand zunächst mit Wasser aus, um kleine Mengen Benzaldehyd abzutreiben, und krystallisirt die bleibende Masse aus Alkohol. Man erhält so schöne farblose Nadeln, die bei 137° schmelzen und unzersetzt destillirbar sind.

<sup>1)</sup> Siehe A. Mason, diese Berichte XX, 268.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{20}N_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 83.8     | 84.0 pCt.                  |
| H | 6.9      | 6.6 >                      |
| N | 9.5      | 9.3 >                      |

Durch verdünnte Salzsäure wird der Körper sofort in Bittermandelöl und Aethylenanilin gespalten.

2. Cuminol und Aethylenanilin. Gleiche Moleküle beider Substanzen werden auf dem Wasserbade längere Zeit digerirt. Die geschmolzene Masse wird, nachdem alles gebildete Wasser verdrängt ist, allmählich syruartig und nach längerem Stehen fest. Man krystallisirt aus Weingeist um, woraus lange weisse, seidenglänzende Nadeln erhalten werden, welche bei  $124-125^{\circ}$  schmelzen. Die Substanz ist in Aether und absolutem Alkohol leicht löslich, schwer in verdünntem Alkohol und gar nicht in Wasser.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{24}H_{26}N_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 84.2     | 84.2 pCt.                  |
| H | 7.8      | 7.6 >                      |
| N | 8.3      | 8.2 >                      |

Säuren spalten die Verbindung in ihre Componenten.

3. Salicylaldehyd und Aethylenanilin. Durch Erhitzen gleicher Moleküle dieser Substanzen auf  $110^{\circ}$  erhält man eine braune geschmolzene Masse, welche nach und nach erstarrt. Den erhaltenen Kuchen löst man in absolutem Alkohol, aus welcher Lösung sich allmählich gelbgefärbte Nadelchen ausscheiden, die aber noch harzige Bestandtheile enthalten.

Am einfachsten geschieht die Reinigung durch Aufbringen auf einen Thonteller, von welchem die anhängenden Harzpartikeln aufgesogen werden. Ist die Substanz vollständig trocken, so löst man sie in einer Mischung von gleichen Theilen absoluten Alkohols und Ligoïn und lässt krystallisiren. Auf diese Weise werden blendend-weiße, seidenglänzende Nadelbüschel erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $116^{\circ}$  beobachtet wurde. Der Körper ist leichtlöslich in absolutem Alkohol und in Aether, weniger in Benzol und schwer in Ligoïn. Schon verdünnter Alkohol bewirkt eine theilweise Spaltung in die Componenten.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{20}N_2O$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 80.0     | 79.75 pCt.                  |
| H | 6.6      | 6.3 >                       |
| N | 9.1      | 8.8 >                       |

4. Anisaldehyd und Aethylenanilin vereinigen sich äusserst leicht unter Wasseraustritt. Kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade genügt zur Beendigung der Reaction. Nach mehrstündigem Stehen erstarrt die rückständige, geschmolzene Masse. Alkohol entzieht dem

Rohproduct gelbe Beimengungen und hinterlässt einen reinweissen Rückstand. Aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol werden farblose Prismen vom Schmelzpunkte  $164^{\circ}$  erhalten.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{22}H_{22}N_2O$ |
|---|----------|-----------------------------|
| C | 80.18    | 80.0 pCt.                   |
| H | 6.9      | 6.7 »                       |
| N | 8.7      | 8.5 »                       |

5. Isobutylaldehyd und Aethylenanilin geben ein vollkommen analoges Condensationsproduct, wenn man beide Substanzen kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Masse wird beim Erkalten rasch fest; sie löst sich ziemlich leicht in absolutem Alkohol. Aus der concentrirten Lösung scheiden sich grosse farblose Nadelbüschel ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren völlig rein sind und bei  $95^{\circ}$  schmelzen. Die Substanz ist leichtlöslich in Benzol, Ligroin und Aether, auch löst sie sich etwas in Wasser.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{18}H_{22}N_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 80.97    | 81.2 pCt.                  |
| H | 8.5      | 8.3 »                      |
| N | 10.7     | 10.5 »                     |

6. Oenanthol und Aethylenanilin vereinigen sich beim Erwärmen leicht zu einer flüssigen Masse neben Wasser. Der Körper erstarrt sehr rasch beim Abkühlen, löst sich spärlich in Wasser und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt  $79^{\circ}$  erhalten. Der Körper löst sich leicht in Aether, sehr schwer in Benzol und in Ligroin.

|   | Gefunden | Ber. für $C_{21}H_{23}N_2$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 81.6     | 81.8 pCt.                  |
| H | 9.5      | 9.1 »                      |
| N | 9.3      | 9.1 »                      |

Alle diese Körper zeigen die Eigenschaft, durch Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in ihre Componenten zu zerfallen. Vielleicht sind die sechsgliedrigen Ringe, welche man aus Trimethylenanilin und Aldehyden erwarten darf, beständig.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.