

Ebenso gut wie Chlor und schweflige Säure lässt sich auch Sauerstoff aus dem Kipp'schen Apparat erhalten. Die Annehmlichkeiten sind ähnlich denen, welche ich schon bei der Entwicklung der schwefligen Säure hervorgehoben habe. Besonders werthvoll ist dieses Verfahren für experimentelle Arbeiten, bei denen die Schwerfälligkeit im Transport und die sonstige unbequeme Handhabung der Gasometer in keiner Weise die Konkurrenz mit dem eleganten und angenehm zu regierenden Kipp'schen Apparat aushalten kann.

Zur Darstellung von Sauerstoff beschickt man den Kipp'schen Apparat mit einem ebenfalls zu Würfeln vereinigten Gemisch von 2 Theilen Barymsuperoxyd, 1 Theil Braunstein und 1 Theil Gyps. Als Entwicklungsflüssigkeit verwendet man mit Vortheil Salzsäure von 1.12 specifischem Gewicht, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Da sich neben dem Sauerstoff auch geringe Mengen Chlor entwickeln, ist es nöthig, das entbundene Gas mit Alkali zu waschen, was ja auch bei der bekannten Darstellung aus Kaliumchlorat geschehen muss.

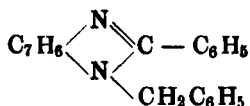
Es ist nicht rathsam bei der Anfertigung der Würfel den Gyps durch Stärke oder ähnliche Bindemittel zu ersetzen.

Herrn Dr. Ostermayer (in Firma H. Trommsdorff, Erfurt) danke ich ganz besonders für die Freundlichkeit und Bereitwilligkeit, mit der er auf die von mir vorgeschlagenen Versuche zur Darstellung oben genannter und ähnlicher Präparate einging.

387. O. Hinsberg: Ueber die Einwirkung einwerthiger Aldehyde der Fettreihe auf *m-p*-Toluyldiamin.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Vor einiger Zeit theilte ich der Gesellschaft in einer kleinen Abhandlung mit¹⁾, dass der bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf *m-p*-Toluyldiamin entstehende Körper, der nach Ladenburg's Nomenklatur Tolubenzaldehydin heisst, identisch sei mit dem Benzylbenzenyldiamidotoluol (Benzylbenzoylanhydrodiamidotoluol):



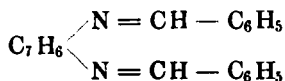
¹⁾ Diese Berichte XIX, 2025.

Ich behielt mir damals vor, die vollkommene Identität der beiden Substanzen durch die krystallographische Untersuchung endgiltig festzustellen. Hr. C. C. Stuhlmann, welcher so freundlich war, dieselbe zu übernehmen, theilt mir folgendes darüber mit:

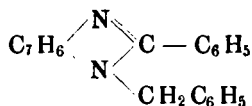
»Die krystallographische Untersuchung der von Ihnen uns zugestellten Substanz (aus Benzenyldiamidotoluol und Benzylchlorid) ergab, dass dieselbe identisch ist mit dem von Bodewig¹⁾ gemessenen Tolubenzaldehydin. In der Orthodomenezone finden sich zwei in der betreffenden Notiz nicht angeführte Flächen.«

Hiernach ist die vollständige Gleichheit von Tolubenzaldehydin und Benzylbenzenyldiamidotoluol sicher erwiesen. Die übrigen aus aromatischen Aldehyden und Orthodiaminen entstehenden Basen sind wohl jedenfalls analog dem Tolubenzaldehydin constituirt, d. h. sie sind als in der Imidgruppe substituirte Anhydrobasen aufzufassen. Der Name Aldehydine wird demnach überflüssig und für andere Körperklassen verwendbar.

Schon in meiner ersten Abhandlung machte ich darauf aufmerksam, dass die beiden Moleküle Benzaldehyd, welche auf ein Molekül Diamin zur Einwirkung gelangen, sich so verhalten, als ob ein Molekül Benzoesäure und ein Molekül Benzylalkohol vorhanden wären, d. h. als ob eine Wasserstoffwanderung von einem Molekül zum andern stattgefunden hätte. Nun wirkt aber ein Gemisch gleicher Moleküle Benzoesäure und Benzylalkohol unter den Bedingungen der Aldehydinbildung nicht auf Diamidotoluol ein. Man muss daher annehmen, dass die Wanderung des Wasserstoffatoms erst vor sich geht, wenn die beiden Aldehydmoleküle sich mit den Amidgruppen vereinigt haben, dass also zunächst eine Verbindung von der nachstehenden, dem Benzylidenanilin analogen Form entsteht:



Diese Atomlagerung muss man indess als sehr wenig stabil annehmen, sie geht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wanderung eines Wasserstoffatoms in die stabile Form:



über.

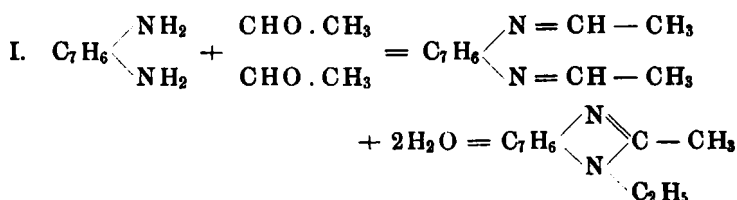
Die hier gemachte Betrachtung ist geeignet in zweierlei Richtungen zu weiterem Fortschreiten zu veranlassen. Zunächst liegt es nahe zu versuchen, ob das Benzylidenanilin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ebenfalls in

¹⁾ Diese Berichte XI, 590.

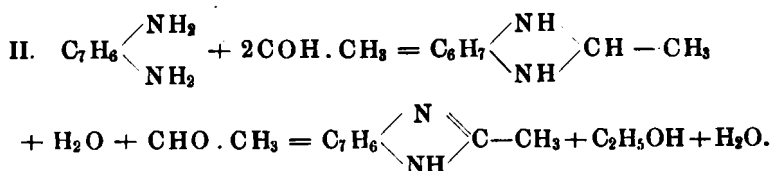
ein substituirtes Amidin übergehen könne. Der Versuch hat ergeben, dass das Benzylidenanilin wenigstens unter dem Einflusse der Wärme nicht umgewandelt wird. Die Verbindung lässt sich unzersetzt destilliren — ihr Siedepunkt liegt beiläufig bei ca. 300° — und kann auch mehrere Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 280° erhitzt werden, ohne dass eine wesentliche Aenderung der Eigenschaften eintritt. Die Gruppe $—N=CH—$ ist demnach an und für sich nicht gerade zu Umlagerungen geneigt.

In zweiter Linie schien es angezeigt, auch einwerthige Aldehyde der Fettreihe in ihrem Verhalten gegen Orthodiamine zu prüfen. Hier hat das Experiment ein positives Resultat ergeben.

Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf *m-p*-Toluyldiamin entsteht als Hauptproduct das äthylirte Aethenyldiamidotoluol, dessen Bildung man sich am besten in derselben Weise, wie die der analogen aus Benzaldehyd entstehenden Verbindung, erklärt:



Neben dieser tertiären Base bildet sich noch, in allerdings recht geringer Menge die nicht äthylirte Verbindung, das Aethenyldiamidotoluol. Auch die Entstehung dieses Körpers wird nur erklärt, wenn wir zunächst eine in normaler Weise verlaufende Einwirkung von einem Molekül Aldehyd auf ein Molekül Diamin annehmen und wenn wir ferner voraussetzen, dass dies zunächst entstehende Product unbeständig ist und zwei Wasserstoffatome, wahrscheinlich unter Reduction eines Theiles des Aldehyds zu Alkohol abgibt:



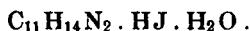
Weitere Versuche, welche mit Isobutylaldehyd und Diamidotoluol vorgenommen wurden, ergaben ein analoges Resultat; nur spielt die Reaction II hier die Hauptrolle, während die Bildung der tertiären Base zur Nebenreaction herabgedrückt wird. Im Folgenden gebe ich das bisher erlangte experimentelle Material:

Acetaldehyd und Diamidotoluol.

Aethyläthyldiamidotoluol. 10 g Toluylendiamin wurden in stark verdünnter Essigsäure aufgelöst und die Lösung unter Abkühlung und Umschütteln mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetaldehyd versetzt. Man lässt einige Stunden stehen, dampft auf dem Wasserbade ein, um überschüssigen Aldehyd zu entfernen, fällt mit Ammoniak und nimmt die ausfallenden Basen mit Aether auf. Nach dem Verdunsten des Letzteren bleibt eine syrupöse Masse zurück, welche man mit starker Jodwasserstoffsäure übersättigt. Lässt man die entstandene Lösung einige Stunden stehen, so haben sich reichliche Mengen von jodwasserstoffsauerm Aethyläthyldiamidotoluol abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist das Salz leicht zu reinigen. Man verwandelt es sodann in das Nitrat¹⁾ und scheidet aus letzterem durch Ammoniak die freie Base ab.

Die Identität dieser Letzteren mit der von Hübner durch Aethylieren von Aethenyldiamidotoluol dargestellten Verbindung wird durch folgende Angaben bewiesen.

Macht man die Base aus ihren Salzen durch Alkali frei und schüttelt dann mit Aether aus, so erhält man zunächst ein farbloses Oel, welches an der Luft nicht erstarrt, wohl aber, wenn man es über Schwefelsäure stellt. Der Schmelzpunkt der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung liegt bei 90–91° (uncorr.). Hübner²⁾ giebt für seine Base an, dass dieselbe ein unter 30° schmelzendes Hydrat bilde, welches sein Wasser über Schwefelsäure verliert und dann bei 93° (corr.) schmilzt. Das Jodhydrat bildet lange weisse oder schwach gelbliche Nadeln von der Zusammensetzung:



	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
H ₂ O	5.9	5.9	5.63 pCt.
J		41.83	42.05 » 3)

Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 100°. Der Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes liegt bei 140–145°, derjenige des wasserfreien bei 171°.⁴⁾ Hübner macht ganz entsprechende Angaben über Zusammensetzung und Eigenschaften des Jodids

¹⁾ Aus dem Jodid erhält man die Base stets durch Nebenproduct verunreinigt. Hübner macht dieselbe Angabe. Ann. Chem. Pharm. 210, 351.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 210, 350.

³⁾ Im wasserfreien Salz.

⁴⁾ Der Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes wurde bei verschiedenen Präparaten nicht ganz constant gefunden und lag einige Male etwas höher wie 171°.

seiner Base, er giebt den Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes zu 141.5—143.5°, den des wasserfreien Salzes zu 171° an.

Das Nitrat meiner Base hat die Zusammensetzung:



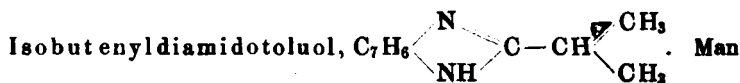
	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	7.16	7.06 pCt.
N	17.70	17.72 »

Der Schmelzpunkt liegt bei 94°. Auch diese Angaben stimmen ganz mit denjenigen überein, die Hübner für das Nitrat des äthylirten Aethenyldiamidotoluols macht; es ist daher nicht zu zweifeln, dass diese Base wirklich vorliegt. Zu erwähnen sind noch zwei Salze, welche Hübner in seiner Abhandlung nicht anführt, nämlich das gut krystallisirende, in Wasser ziemlich schwerlösliche Tartrat der Base, sowie ihr nahezu unlösliches Ferrocyanat.

Aethenyldiamidotoluol. Ich erwähnte eben, dass das äthylirte Aethenyldiamidotoluol mittelst seines Jodhydrates aus dem Reactionsproducte von Diamidotoluol und Acetaldehyd isolirt werde. Versetzt man die Mutterlaugen von diesem Salze mit Alkali und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine ölige Base, welche in einigen Fällen auch nach längerem Stehen nicht fest wird, meistens aber alsbald Krystalle absetzt. Durch Abpressen zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren aus Wasser lassen sich diese Krystalle leicht reinigen. Sie erwiesen sich in Schmelzpunkt (Gefunden 198°) und Eigenschaften als identisch mit dem Aethenyldiamidotoluol, $\text{C}_7\text{H}_6 < \overset{\text{N}}{\text{NH}} > \text{C} \cdot \text{CH}_3$.

Die Ausbeute an diesem Körper ist aber immer nur sehr gering; als das Hauptproduct der Reaction zwischen Acetaldehyd und Toluylendiamin ist das äthylirte Aethenyldiamidotoluol anzusehen.

Isobutylaldehyd und Toluylendiamin.



versetzt eine kalte Lösung von Toluylendiamin in verdünnter Essigsäure mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Isobutylaldehyd und schüttelt, nachdem die berechnete Menge hinzugefügt ist, bis kein freies durch Phenanthrenchinon nachweisbares Diamin mehr vorhanden ist. Das Hauptproduct der Reaction, das Isobutenyl-

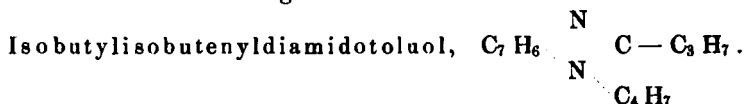
diamidotoluol, findet sich alsdann in der essigsauren Lösung¹⁾, während geringe Mengen eines öligen Nebenproductes in der Flüssigkeit suspendirt sind. Die essigsaure Lösung dampft man, nachdem man von der dickflüssigen Beimengung abfiltrirt hat, zur Entfernung von etwa vorhandenem überschüssigem Aldehyd auf dem Wasserbade ein, fällt die freie Base mit Ammoniak und wandelt das zunächst harzig ausfallende Product durch Auflösen in concentrirter Weinsäurelösung in das gut krystallisirende Tartrat um. Zur Reinigung wird dieses Salz 2 bis 3 mal aus Wasser umkrystallisirt, worauf man das freie Isobutenyldiamidotoluol durch Alkali ausfällt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Die Base bildet farblose Nadeln, welche leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser sind und bei 157—158° schmelzen. Sie ist durch einen intensiv bitteren Geschmack ausgezeichnet. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2$
C	75.85	75.85 pCt.
H	8.2	8.04 „
N	16.16	16.09 „

Die Salze des Isobutenyldiamidotoluols sind meistens in Wasser sehr leicht löslich; eine Ausnahme machen das Chlorplatinat, sowie das Ferrocyanat; auch das Tartrat ist in kaltem Wasser schwer löslich. Es bildet schöne weisse Nadeln, welche, im Schmelzröhrchen erhitzt, bei 98° flüssig werden. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist $C_{11}H_{14}N_2$, $C_4H_6O_6$, $2H_2O$.

	Gefunden		Ber. für $C_{15}H_{24}N_2O^8$
	I.	II.	
C	50.12	49.5	50.0 pCt.
H	7.03	7.27	6.66 „
N	8.19	8.19	7.78 „

Der Krystallwassergehalt wurde nicht direct bestimmt, da die Verbindung beim längeren Erhitzen im Tiegelchen schon bei 80—90° schmilzt und dann hartnäckig Wasser zurückhält.



Das vorhin erwähnte ölige in verdünnter Essigsäure unlösliche Nebenproduct löst sich in heisser starker Salzsäure vollständig auf. Versetzt man eine solche noch heisse Lösung mit Wasser, so fallen zunächst schmierige Producte aus, von denen man abfiltrirt, aus dem

¹⁾ Dieselbe enthält wahrscheinlich auch Isobutylalkohol, der durch Reduction eines Theiles des Aldehyds entstanden ist; wenigstens wurde durch Schütteln der mit Wasserdampf destillirten Flüssigkeit mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein bei 240—250° siedender Benzoesäureäther erhalten.

Filtrat krystallisirt dann nach dem völligen Erkalten das Chlorhydrat einer neuen Base in relativ sehr geringer Menge aus. Dasselbe ist leichtlöslich in concentrirter Salzsäure, schwerlöslich in verdünnter Säure und lässt sich mit Hülfe dieser Eigenschaft leicht reinigen; man erhält es durch nochmaliges Auflösen in starker Salzsäure und Zusatz von Wasser in ziemlich grossen farblosen Krystallen.

Eine Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{22}N_2, HCl$
Cl	13.05	13.29 pCt.

Alkalien fällen aus dem Chlorhydrat die freie Base als ölige Flüssigkeit. Leider ist die Ausbeute an diesem Körper so gering — ich erhielt bei Verarbeitung von 15 g Diamin nur 0.2 g des Chlorhydrats — dass eine nähere Untersuchung nur schwer ausführbar ist. Immerhin macht es der Verlauf der Condensation beim Acetaldehyd sehr wahrscheinlich, dass auch hier eine alkylirte Anhydrobase vorliegt.

Versuche, das Mengenverhältniss der hier erwähnten Producte durch Abänderung der Reactionsbedingungen zu ändern, führten nicht zum Ziele.—

Die Vereinigung des Diamins mit dem Aldehyd geht bei Abwesenheit von Lösungsmitteln, sowie bei Gegenwart von Eisessig oder Alkohol als Lösungsmittel stets in ziemlich derselben Weise vor sich; auch dann ändert sich das Ergebniss nicht, wenn man, umgekehrt wie beim gewöhnlichen Verfahren, die Lösung des Diamins in überschüssigen Aldehyd einfliessen lässt, so dass letzterer stets im Ueberschuss ist.

Dass andere fette Aldehyde, z. B. Propylaldehyd und Oenanthol, sich mit Orthodiaminen ebenfalls zu äusserst beständigen Verbindungen vereinigen, wurde durch einige qualitative Versuche festgestellt, sehr wahrscheinlich entstehen auch hier wie bei allen fetten Aldehyden Anhydrobasen.

Der Traubenzucker verbindet sich, wie ich bereits in einer früheren Notiz erwähnte¹⁾, ebenfalls zu zwei Molekülen mit einem Molekül Toluylendiamin. Da der entstehende Körper $C_{19}H_{30}N_2O_{10}$ aber durch Mineralsäure sehr leicht unter Rückbildung von Toluylendiamin zerlegbar ist, enthält er auf keinen Fall den beständigen Anhydrobasenring, vielmehr muss man annehmen, dass ohne weitere Atomverschiebung ein Sauerstoffatom in einem Zuckermolekül durch einen Aminrest ersetzt worden ist.

Ob dieses ersetzbare Sauerstoffatom ein Aldehyd- oder Aethersauerstoffatom ist, lässt sich vorläufig nicht feststellen.

Freiburg, im Br. Prof. Baumann's Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XX, 495.