

266. W. v. Miller und Jos. Plöchl: Zur Stereochemie der Stickstoffverbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der k. T. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 20. Mai.)

Wir waren vor einiger Zeit in der Lage, das erste Beispiel zweier stereomerer Anilverbindungen zu beschreiben¹). Bei diesem einen Beispiel durfte es indess nicht bleiben bei der Tragweite, welche die Existenz solcher Verbindungen für die Theorie der Stickstoffisomerie beansprucht²).

Wir bemühten uns also, noch weitere solche Verbindungen darzustellen. Hierbei war es nötig, nicht allein in der Wahl der Amine und Aldehyde zu variiren, sondern auch ausserdem ein ganz besonderes Augenmerk auf die Bedingungen zu richten, unter denen dieselben am Besten in Combination gebracht werden können. So empfiehlt es sich das eine Mal die Condensation in wässriger, ein andermal in ätherischer oder alkoholischer Lösung vorzunehmen; bald ist Zufuhr von Wärme nötig, bald Temperaturerniedrigung geboten, oder es wird die Gegenwart von Condensationsmitteln — unter denen sich die Mineralsäuren am besten bewährten — erforderlich. Bei all diesen Geduldsproben ist es schliesslich noch ein glücklicher Zufall zu neunen, wenn man auf ein stereomeres Paar von Anilverbindungen stösst.

Seit unserer ersten Mittheilung ist es uns nun gegückt, noch ein weiteres Paar solcher stickstoffstereomerer Körper festzustellen und zu charakterisiren; es ist das die Anhydroverbindung aus *p*-Anisidin und Propionaldehyd.

Die Darstellung der zwei stereomeren Formen wird bewerkstelligt durch Wechselwirkung von Propionaldehyd und Anisidin in alkoholischer resp. wässriger Lösung ohne Condensationsmittel.

Die ausführliche Beschreibung dieser Körper soll einer späteren Mittheilung vorbehalten sein, für heute möchten wir uns die Aufmerksamkeit unserer Fachgenossen noch für einen anderen Fall von Stickstoffisomerie erbitten, der, wiewohl in der Literatur als möglich berührt³), bislang nicht hat constatirt werden können.

Die von Hantzsch und Werner in ihren ersten Publicationen⁴) über stereoisomere Stickstoffverbindungen für möglich gehaltene Asymmetrie des Stickstoffs bei Derivaten der allgemeinen Form $N R' R'' R'''$, welche sich in dem Auftreten enantiomorpher, also optisch isomerer Formen äussern müsste, hat sich bisher niemals feststellen lassen,

¹⁾ Diese Berichte 27, 1296.

²⁾ Diese Berichte 25, 2025.

³⁾ Diese Berichte 28, 20.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 20 und 28; 23, 1253.

da es trotz eifrigsten Suchens von verschiedenen Seiten¹⁾ niemals gelang, zwei Stickstoffverbindungen von obigem Typus zu finden, deren Isomerie zweifellos auf die Configuration der Substituenten des Stickstoffs zu diesem bezogen werden durfte. Wir haben nun ein solches Paar gefunden und seine Inaktivität constatiren können. Dieses Ergebniss lässt eine vorurtheilslose Betrachtung ganz natürlich erscheinen.

Wenn nämlich im Ammoniak die drei Wasserstoffatome mit dem Stickstoffatom in einer Ebene liegen, was bei symmetrischer Vertheilung der besten Raumausnutzung entspricht, so ist beim Ersatz der Wasserstoffatome durch andere Substituenten in Folge von Anziehung oder Abstossung zwar eine Verschiebung derselben innerhalb dieser Ebene denkbar, es ist aber nicht wahrscheinlich, dass sie aus der Ebene heraustreten. Werner hat daher auch später seine ursprüngliche Ansicht verlassen und in seinen Beiträgen zur Theorie Affinität und Valenz (Vierteljahrsschrift der Zürcher naturforschenden Gesellschaft, Bd. 36) entwickelt, dass ein asymmetrisches dreierwertiges Stickstoffatom nicht in demselben Sinne bestehen kann, wie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Dieser Ansicht hat sich kurz darauf auch Hantzsch²⁾ angeschlossen, so dass schon vor dieser unserer Arbeit die Hypothese eines asymmetrischen Stickstoffatoms als im Allgemeinen verlassen gelten durfte. Für ringförmige Gebilde hat dieselbe indess Ladenburg neuerdings in Betracht gezogen³⁾.

Die Analogie zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffisomerie ist daher keine durchgreifende. Sie besteht bei dreierwertigem Stickstoffatom nur zwischen den Verbindungen vom Typus:



also bei Doppelbindung und hat daher nur für diesen Fall Geltung. Erst beim fünfwerthigen Stickstoffatom tritt die Analogie in einem vereinzelten Fall auch nach der Richtung auf, dass eine Verbindung, das Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid, gefunden wurde, die sich in zwei Formen von entgegengesetztem Drehungsvermögen, also in enantiomorphen Formen zeigt⁴⁾.

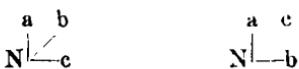
Bei unseren Stickstoffverbindungen werden demnach von den drei mit Stickstoff verbundenen Gruppen die eine Gruppe einmal mit der zweiten, das andere Mal mit der dritten Gruppe in Nach-

¹⁾ Kraft, diese Berichte 23, 2780; Behrend und König, Ann. d. Chem. 263, 177; Le Bel, Compt. rend. 112, 11.

²⁾ Diese Berichte 24, 3511. ³⁾ Diese Berichte 26, 862 ff.; 27, 853.

⁴⁾ Le Bel, Notice sur les travaux scientifiques, Paris 1891, S. 13. Walden-Bischoff, Stereochemie 1894, S. 126.

barstellung sich befinden, wie dieses beistehendes Schema zum Ausdruck bringt.



Offenbar wird aber eine derartige wechselnde Fixirung der Valenzen nur unter ganz besonders günstigen Verhältnissen, — beim Zusammentreffen ganz bestimmter Eigenschaften der Gruppen abc zu Stande kommen können. Bei den von uns aufgefundenen Verbindungen dieser Art, die substituirte Amidoaldehyde darstellen, scheinen nun diese Bedingungen gegeben zu sein. Das Annäherungsbestreben des Aldehydsauerstoffs zum Wasserstoff der Imidgruppe tritt in Concurrenz mit der zum Phenylrest, in den er zur Chinolinbildung eingreifen möchte.

Diese Verbindungen entstehen bei Einwirkung von Acet- oder Propionaldehyd auf asym. *m*-Xylidin in salzsaurer Lösung. Der Reactionsverlauf ist ganz verschieden, je nachdem man in neutraler, alkalischer oder saurer Lösung operirt. Bringt man Acetaldehyd und asym. *m*-Xylidin in alkalischer oder auch in ätherischer Lösung zusammen, so entsteht die einfache Schiff'sche Base, das Aethyliden-*m*-xylidin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$; führt man dagegen die Reaction in warmem Wasser durch, so entsteht die secundäre bimolekulare



Aethylidenbase von der Form $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ bewirkt

man aber die Condensation bei Gegenwart von Salzsäure, so bildet sich durch Zusammentritt von 1 Mol. *m*-Xylidin mit 2 Mol. Acet-



aldehyd die Base $\text{CH}_3 \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHO}$ Diese Base tritt nun

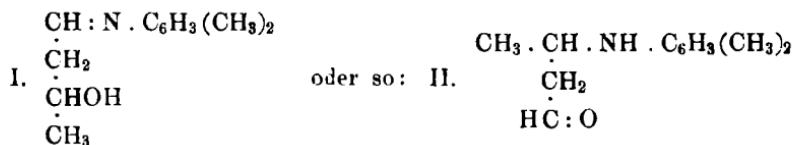
in zwei Formen auf, deren Darstellung im experimentellen Theile beschrieben ist. Diese zwei Formen zeigen die gleiche empirische Formel und das gleiche Molekulargewicht, dagegen verschiedene physikalische Eigenschaften (Schmelzpunkt, Krystallform). Prägnante Unterschiede beobachtet man auch in ihrem chemischen Verhalten, so dass Dimorphismus wohl nicht vorliegen dürfte. Sie lassen sich in einander überführen.

Ihre Isomerie kann aus nachfolgenden Erwägungen nicht auf eine verschiedene chemische Constitution bezogen werden.

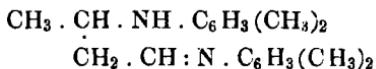
Die Basen entstehen, indem zwei Moleküle Acetaldehyd mit einem Molekül Xylidin zusammentreten. Zweifellos hat sich aus den

¹⁾ Diese Base sollte in 2 stereomeren Formen auftreten, wir haben aber bisher nur eine finden können.

zusammengebrachten Ingredienzien zunächst die einfache Schiff'sche Basis gebildet: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, die dann mit Acetaldehyd in Vereinigung getreten ist. Diese Vereinigung konnte nach zwei Richtungen erfolgen, entweder so:



Beiderseits liegt eine Aldolsynthese vor, wobei wir die Gruppe: $\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ die Function des Aldehydsauerstoffs ausüben sehen, — eine Thatsache, die wir bisher bei allen Untersuchungen auf diesem Gebiete bestätigt gefunden haben. Wenn Form II vorlag, so konnte das durch Reactionen auf den Aldehydsauerstoff nachgewiesen werden. In der That vermochten beide Basen Silberoxydiammoniak zu reduciren und mit Hydroxylamin Oxim zu bilden. Am interessantesten gestaltete sich der Versuch, diese Aldehydbasen wieder mit Amin zu condensiren, denn wenn das mit asym. *m*-Xyridin geschah, so musste man zur dimolekularen Base von der Form



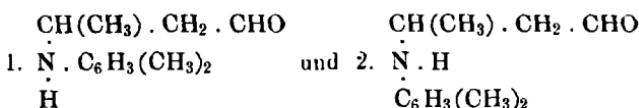
gelangen, die auf anderem Wege (s. o.) schon dargestellt worden war und die den Schmp. 147° zeigte. In der That war diese Base leicht zu erhalten und damit auch gezeigt, dass diese Aldehydbasen auch als Zwischenproducte zu den dimolekularen Alkyldenbasen auftreten können. Mit Salzsäure lässt sich das eine *m*-Xyridin wieder wegnehmen und man kommt so von den dimolekularen Basen zu den Aldehydbasen zurück. Ueberhaupt wird man gewahr, welch ausserordentliche Aehnlichkeit die Schiff'schen Basen mit den Aldehyden haben, aus denen sie entstanden sind.

In neutralen Lösungen treten diese Basen gleich den Aldehyden häufig im Sinne der Aldolecondensation zusammen, dimolekulare Alkyldenbasen bildend, und in saurer Lösung combinirt sich der Aldehyd mit der Schiff'schen Basis wie mit seines Gleichen — die Aldehydbase bildend — und dabei zeigt sich überdies, dass der doppelt gebundene Stickstoff der Schiff'schen Base noch reactionsfähiger ist als der Aldehydsauerstoff.

Für die Formel II spricht auch noch die Bildung eines Benzoylderivats, wodurch auf ein secundäres Stickstoffatom hingewiesen wird, das sich in Form II, nicht aber in Form I findet.

Nach allem Dargelegten kann über die gleiche chemische Constitution der beiden Aldehydbasen wohl kein Zweifel mehr bestehen. Da das in ihnen enthaltene asymmetrische Kohlenstoffatom die Ursache

ibrer Isomerie nicht sein kann, weil sonst die Verbindungen drehen müssten, so ist man gezwungen, die Isomerie auf das mit drei verschiedenen Gruppen verknüpfte Stickstoffatom zurückzuführen. Gleichzeitig aber ergiebt sich aus der Inaktivität der beiden Formen gegen das polarisierte Licht die Unmöglichkeit einer räumlichen Anordnung der Stickstoffvalenzen. Wir müssen daher die beiden Verbindungen plan auffassen und bringen ihre Isomerie zum Ausdruck, indem wir sie so schreiben:



Der Aldehydrest würde demnach geneigt sein, einmal mit dem Wasserstoff und das andere Mal mit dem Benzolkern in Nachbarstellung zu treten und zwar dürfen wir aus der Leichtigkeit, mit der gerade die eine der beiden Formen (die niedriger schmelzende) in Chinaldin überzugehen vermag, schliessen, dass diese dem Schema 1 entspricht, weil hier die Chinaldinbildung durch die Nachbarstellung des Aldehydrestes und des Benzolkerns begünstigt ist.

Ausser den oben beschriebenen zwei Verbindungen haben wir in ganz der nämlichen Weise auch aus dem Propionaldehyd und asym. *m*-Xylidin eine in zwei Formen auftretende Base erhalten, doch ist dieselbe in erschöpfernder Weise noch nicht untersucht.

Uebrigens sind vielleicht die hier von uns beschriebenen Verbindungen nicht einmal die ersten Beispiele einer derartigen Isomerie. Hält man Umschau in der Literatur, so findet man zwei isomere Acetanilide, analoge Toluidverbindungen, isomere Triphenylguanidine u. s. w. Dass hier einfache Dimorphie vorliege, wie man angenommen hat, ist hiernach sehr zweifelhaft geworden, wir halten es vielmehr für möglich, dass auch hier das mit den drei verschiedenen Gruppen verknüpfte Stickstoffatom die Ursache des Auftretens der verschiedenen Formen ist. (s. Lehmann's Molek. Phys. I, 199 und Walden-Bischoff, Stereochemie S. 549.)

Experimenteller Theil.

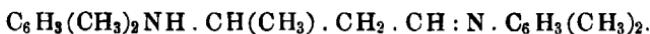
G. Mozdzynski¹⁾: Condensation von Acetaldehyd mit *as-m*-Xylidin unter verschiedenen Bedingungen.

In wässriger Lösung.

Erhitzt man obenstehende Ingredienzien in viel Wasser suspendirt längere Zeit auf 70°, so bildet sich ein secundäres dimolekulares Aethylidenxylidin von der Art, wie wir es schon früher beim Aethylidenanilin²⁾ beschrieben haben. Die isolirte und gereinigte Base bildet

¹⁾ Dissertation. ²⁾ Diese Berichte 25, 2021.

schöne farblose Krystalle (sechsseitige Platten) vom Schmelzpunkt 147° und ist leicht löslich in Aether, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Mineralsäuren, unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. Sie ist entstanden, indem 2 Moleküle Aethylidenxylidin aldolartig zusammengetreten sind:



Das hierzu mögliche Stereomere wurde bislang nicht gefunden, dagegen gelingt es, die einfache Aethylidenxylidinbase von der Form $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ zu erhalten.

In saurer Lösung.

Nimmt man die Condensation von Acetaldehyd und *as-m*-Xylidin in saurer Lösung vor, so entstehen die in der Einleitung besprochenen stereomeren Körper.

Nachdem verschiedene Säuren versucht worden waren, zeigte sich die Salzsäure am geeignetsten.

20 g Xylidin wurden mit der doppelten Menge Salzsäure (conc.), als zur Salzbildung nothwendig ist, übergossen und die so entstehende weisse Masse in 300 g Wasser gelöst und hierzu 15 g Aldehyd zutropfen gelassen. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach, färbt sich etwas gelb, bleibt aber klar. Nach 24 stündigem Stehen setzt man ganz wenig Natronlauge (oder Ammoniak) zu, filtrirt von dem bierbei sich abscheidenden Harz und übersättigt dann das Filtrat schwach mit Alkali. Es entsteht eine milchweisse Emulsion und es scheidet sich ein rothgelbes, dickes Oel ab, worauf die ganze Flüssigkeit mit Aether extrahirt wird. Die ätherische Lösung befreit man zum grössten Theil vom Aether und versetzt den Rest mit Petroleumäther bis zur Trübung. Nach einigen Minuten fällt eine gelbliche, krystallisierte Masse aus, die ein Gemenge der zwei stereomeren Basen darstellt. Aus den Mutterlaugen bekommt man nach dem Abdestilliren der Aetherlösungen eine dicke, dunkelrothe Schmiere, die nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt und beim Anrühren mit Aether und Petroläther noch beträchtliche Mengen obiger Körper liefert. Die Ausbeute beträgt aus 20 g Xylidin etwa 17 g an Condensationsproducten. Mit grösseren Mengen als 20 g zu arbeiten empfiehlt sich nicht.

Trennung der Isomeren.

Alle Versuche, durch verschiedene Solventien die Trennung zu bewirken, schlugen fehl. Man ist gezwungen, die 2 Körper, welche verschiedene Krystallformen zeigen, rein mechanisch unter Zuhilfenahme der Loupe von einander zu scheiden. Die eine Base schmilzt bei 131° und stellt lange Prismen dar, die andere bei 102° und bildet rhomboedrische Krystalle.

Löst man das Gemisch in Aether und lässt verdunsten, so fallen zuerst die höher schmelzenden Krystalle aus, die, aus Alkohol nochmals umkristallisiert, sofort rein erhalten werden. Dann aber fällt ein Gemisch der beiden Basen, wobei allerdings die niedriger schmelzende Base in der Hauptsache vorliegt, aber trotz Wiederholung der Auflösung in Aether und fractionirten Verdunstelassen nur auf den Schmelzpunkt von 94—97° gebracht werden konnte. Man muss schlechterdings die niedriger schmelzende Base durch mechanisches Auslesen von der höher schmelzenden trennen.

Base vom Schmelzpunkt 102°.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Procente: C 75.86, H 9.11, 9.20, N 7.88, 7.44.

Das würde auf eine Substanz stimmen, in der 2 Moleküle Acetaldehyd mit einem Molekül Xyridin unter Wasserabspaltung zusammengetreten sind.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}NO$.

Procente: C 75.39, H 8.90, N 7.33.

Molekulargewicht nach Raoult im Beckmann'schen Apparat und in benzolischer Lösung:

Ber. für $C_{12}H_{17}NO$: 191.

Gef.: 181, 210, 227.

Base vom Schmelzpunkt 131°.

Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}NO$.

Procente: C 75.39, H 8.90, N 7.33.

Gef. » » 75.47, » 9.00, » 7.09, 7.64.

Molekulargewichtsbestimmung, wie oben ausgeführt ergab:

Ber. für $C_{12}H_{17}NO$: 191.

Gef.: 185, 214, 219.

Ein Gemisch der beiden Körper gab folgende Stickstoffbestimmung:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{17}NO$.

Procente: N 7.33.

Gef. » » 7.55.

Die krystallographischen Bestimmungen wurden von Hrn. Prof. Groth und Hrn. Dr. Eckel in dankenswerthester Weise ausgeführt.

Base vom Schmelzpunkt 102°.

Die Krystalle haben eine kurze prismatische Form und gehören dem monoclinen System an.

Base vom Schmelzpunkt 131°.

Die Krystalle haben eine lange prismatische Form und gehören dem triklinen System an.

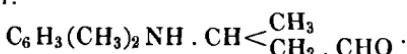
Ausserdem ergeben sich Verschiedenheiten im Verhalten zu Solventien: Während die niedriger schmelzende Base leicht löslich ist in Aether, Benzol, Toluol, ist der höher schmelzende Körper hierin schwer löslich. Gleich verhalten sie sich in ihrer Unlöslichkeit in Wasser und Petroläther und ihrer Leichtlöslichkeit in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton und Säuren.

Aus Obigem ergibt sich, dass die beiden Basen verschiedene physikalische Eigenschaften und verschiedenes Verhalten gegen Solventien zeigen, aber gleiche empirische Zusammensetzung und gleiche Molekulargrösse aufweisen. Sie sind demnach isomer.

Bei dem Versuche, ihnen verschiedene chemische Constitutionen zuzueignen, kann man nach Maassgabe ihrer Darstellung aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Xyldin, wohl nur 2 Formeln ins Auge fassen; entweder eine Formel:



oder eine Formel:



Die chemischen Eigenschaften der Körper weisen nun auf die letztere Formel hin.

Die beiden Isomeren reduciren ammoniakalische Silberlösung (i. d. Wärme) und zeigen die Reactionen eines secundären Stickstoffatoms.

Eine Verbindung der ersten Formel müsste man synthetisch aus Aldol und Xyldin bekommen können, aber der Versuch hat negativ entschieden.

Prüfung der beiden Basen auf die zweite (Aldehyd)-Formel.

Nachweis des secundären Stickstoffatoms.

Die Nitrosoreaction trat bei beiden Verbindungen ein, bei der niedriger schmelzenden ein dickes Oel, bei der höher schmelzenden leicht verschmierende Flocken bildend, aber die entstandenen Producte, die sich auch in der Farbe unterscheiden, konnten nicht gereinigt werden.

Acetylverbindungen konnten nicht erhalten werden.

Benzoylverbindung.

Die Base vom Schmelzpunkt 131° nach der Schotten-Baumann'schen Methode in bekannter Weise benzoyliert, ergab Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, dem etwas Methylalkohol zugegeben war, gestreckte, schon mit blossem Auge erkennbare Rhomboeder darstellten, die den Schmelzpunkt 157° zeigten.

In Wasser, Aether, Petroläther unlöslich, in warmem Benzol, Toluol und Alkohol schwer löslich, zeigen sie sich leicht löslich in Methylalkohol und Aceton.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{21}O_2N$.

Procente: C 77.29, H 7.12, N 4.72.

Gef. » » 77.18, » 7.27, » 4.51.

Die Base vom Schmelzpunkt 102° gab dasselbe Benzoylproduct, und da sie sich in der Folge als die labile erwies, so hat das Benzoylchlorid bei ihr offenbar umlagernd gewirkt und sie in die höher schmelzende Basis verwandelt, worauf dann die Benzoylirung erfolgte.

Nachweis der Aldehydgruppe.

Beide Basen reduciren ammoniakalische Silberlösung in der Wärme (die niedriger schmelzende Base leichter als die höher schmelzende). Die Fuchsins-Reaction sowie die mit *p*-Diabenzolsulfosäure versagen.

Oximbildung.

Beide Basen geben das gleiche Oxim beim Zusammenbringen mit salzaurem Hydroxylamin.

10 g Base werden in der 10fachen Menge Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge salzauren Hydroxylamins versetzt, welches sich langsam unter Gelbfärbung löst. Nach 1tägigem Stehen wird die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht. Nach wenigen Minuten tritt Trübung ein und es beginnt eine weisse Fällung, die durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab beschleunigt werden kann. Es scheiden sich Krystalle ab, die abgesaugt und aus Alkohol-Methylalkohol umkristallisiert werden. Man bekommt so grosse rhombische Prismen, die tafelförmig nach der Basis mit einem Brachypinakoïd ausgebildet sind.

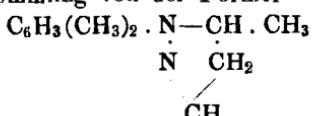
In Chloroform, Methylalkohol, Aceton, und Säuren ist der Körper sehr leicht löslich, ebenso in warmem Alkohol, Benzol und Toluol, fast unlöslich in Wasser, Aether und Petroläther.

Der Schmelzpunkt liegt bei 165°. Die Ausbeute ist gut. Aus 10 g Base wurden etwa 7 g des Condensationsproductes erhalten, (berechnet 11 g).

Seiner Zusammensetzung nach konnte der Körper ein Oxim:



oder ein Pyrazolabkömmling von der Formel



sein. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgende Zahlen.

Analyse: Ber. Proc. C 68.74, 70.09, H 9.35, 9.12, N 14.38, 13.69.

Analyse: Ber. für Oxim: $C_{12}H_8N_2O$.

Procente: C 69.90, H 8.74, N 13.59.

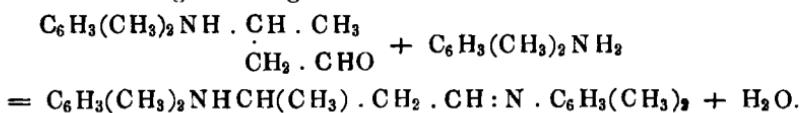
Analyse: Ber. für Pyrazol: $C_{12}H_{15}N_2$.

Procente: C 76.61, H 8.48, N 14.91.

Die Analyse weist demnach auf das Oxim hin, wofür auch das Ausbleiben der von Knorr¹⁾ für Pyrazole vorgeschlagenen Reactionen spricht. Die Reactionen mit Phenylhydrazin Nitrobenzhydrazid²⁾ mit Amidoguanidin und Semicarbazid bleiben bei beiden Basen aus.

Höchst interessant und charakteristisch für die Aldehydgruppe erscheint, dass dieselbe wieder befähigt ist, mit primären Aminen Schiff-sche Basen zu erzeugen.

Wenn man z. B. eine der Basen mit *as*-Metaxylidin condensirt, so bildet sich die dimolekulare Aethylidenxylidinbase vom Schmp. 147°, welche man auf anderem Wege — wie eingangs gezeigt — in einer Operation durch Zusammenbringen von Acetaldehyd mit Xylidin in warmer wässriger Lösung erhält.



Es können demnach diese Aldehydbasen als intermediäre Produkte bei Bildung der dimolekularen Aethylidenxylidinbase aufgefasst werden. Umgekehrt lässt sich die dimolekulare Base durch Zusammenstehen mit Salzsäure unter Abspaltung von Xylidin in die Aldehydbase überführen. Bemerkenswerth ist hierbei, dass die Base vom Schmp. 102° resultirt. Es hat also mit der Abspaltung des Xylidins durch Salzsäure gleichzeitig auch ein Uebergang der höher-schmelzenden Basis in die niedriger schmelzende stattgefunden. Die Darstellung der dimolekularen Basen geschieht, indem man 2 g einer der Aldehydbasen mit etwa der doppelten molekularen Menge *as-m*-Xylidin in einem halben Liter Wasser zusammenbringt, wobei nicht Lösung, sondern Suspension eintritt und 2—3 Stunden unter fleissigem Schütteln auf 90° erwärmt. Es scheidet sich am Boden des Gefässes ein dickes rothes Oel ab, aus dem man die bimolekulare Aethylidenbase vom Schmp. 147°, durch Extrahiren mit Aether erhalten kann.

Wie mit Xylidin lassen sich die Basen auch mit anderen Aminen condensiren, wobei man immer das gleiche Condensationsproduct erhält, nur mit dem Unterschied, dass die niedriger schmelzende bei Weitem leichter, als die höher schmelzende reagirt.

Mit Anilin z. B. condensirt giebt es ein Product, das aus Alkohol in schönen weissen seidenglänzenden Nadeln ausfällt vom Schmp. 94

¹⁾ Diese Berichte 26, 100.

²⁾ Curtius, Journ. f. prakt. Chem. 51, S. 172.

bis 95° und der Formel $C_8H_3(CH_3)_2NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_5$ entspricht.

Mit Anisidin erhält man in gleicher Weise Nadeln vom Schmp. 118 bis 119°.

Umwandlung der Aldehydbasen in einander.

Die Ueberführung der niedriger schmelzenden Base (vom Schmelzpunkt 102°) der labilen Form in die höher schmelzende Base (vom Schmp. 131°) gelingt schon theilweise durch einfaches Umkristallisieren, durch Erwärmen mit Wasser, durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (dabei Chinolinringbildung), durch Auflösen in verdünnter Salzsäure, Stehenlassen damit und nachfolgendes Ausfällen mit Natronlauge. Vollständige Ueberführung wird nur beim Benzoyliren erreicht.

Die stabile Form vom Schmp. 131° lässt sich nicht direct in die labile (niedriger schmelzende) Form überführen. Dies gelingt aber, wie schon erwähnt, auf indirektem Wege. Sie wird mit Xylidin zu dem bimolekularen Aethylidenxylidin condensirt und dann durch Stehenlassen mit Salzsäure (unter Abspaltung von Xylidin) zu der labilen Basis zerlegt.

Wenn man die Base vom Schmp. 102° 3 Stunden lang über ihren Schmp. erhitzt, so bildet sich eine bedeutende Menge von *o-p*-Dimethylchinaldin; die höher schmelzende Basis bleibt unter den gleichen Verhältnissen fast unverändert.

Beim Kochen mit Salzsäure findet bei der niedriger schmelzenden starke, bei der höher schmelzenden sehr geringe Chinaldinisirung statt.

Als Gesamtergebniss aller vorstehenden Experimente erscheint die Thatsache, dass die beiden Aldehydbasen sich prägnant von einander unterscheiden, dass aber diese Unterschiede sich nicht auf die chemische Constitution zurückführen lassen, demnach auf einer verschiedenen Configuration beruhen müssen, wofür auch die Eigenschaften dieser Isomeren sprechen.

Endlich mag noch angefügt werden, dass unter Umständen neben den genannten beiden Aldehydbasen noch ein dritter Körper entsteht, der in kleinen Blättchen krystallisiert und den Schmp. 55—60° zeigt. Nach Verhalten und Analyse dieses übrigens noch nicht genügend untersuchten Körpers dürfte ein Condensationsproduct von Xylidin mit mehreren Molekülen Aldehyd vorliegen.