

1.5-Diketonen durch Anlagerung von Körpern mit »sauren Methylenwasserstoffatomen« an ungesättigte Ketone bei Gegenwart von Alkalien oder Natriumalkoholat und unter Bedingungen ausgeführt worden sind, die zuweilen Gegenversuche mit den ungesättigten Ketonen allein (resp. den Nachweis der Abwesenheit eines (1.4'.7)-Triketons in dem Reaktionsproducte) als erwünscht erscheinen lassen.

Als ein vorzügliches Reagenz auf die Reinheit der 1.5-Deketone hat sich in den im hiesigen Laboratorium bisher studirten Fällen die concentrirte Schwefelsäure erwiesen. Da sich die ungesättigten Ketone mit orangegelber Farbe, die 1.5-Diketone farblos oder schwach gelblich (mit blauer bis grüner Fluorescenz) und die (1.4'.7)-Triketone mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösten, so konnte man darin zuweilen willkommene Anhaltspunkte über die Natur oder die Reinheit eines Condensationsproductes der Aldehyde mit Ketonen finden.

Bern, Universitätslaboratorium.

273. O. Hinsberg und P. Koller: Ueber die Einwirkung der Aldehyde auf aromatische Orthodiamine.

[IV. Abhandlung.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor einiger Zeit machten Hinsberg und Funcke¹⁾ die Beobachtung, dass sich *p*-Nitrobenzaldehyd mit *o*-Phenylendiamin in neutraler Lösung zu den Verbindungen

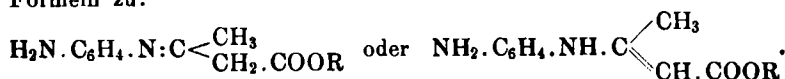


vereinigt. In Verfolg dieser Beobachtung können wir durch das beifolgende experimentelle Material darthun, dass die eben angeführte Reaction anscheinend einen allgemeinen Charakter trägt, d. h. dass aromatische Orthodiamine mit beliebigen aromatischen Aldehyden in neutraler Lösung unter Wasseraustritt zu Verbindungen der Formel



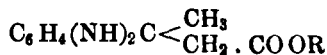
zusammentreten.

Auch die Condensationsproducte des Acetessigäthers mit den Orthodiaminen der Benzolreihe haben nach unseren Versuchen eine analoge Structur, so kommt z. B. dem aus *o*-Phenylendiamin und Acetessigäther entstehenden Product eine der beiden folgenden Formeln zu:



¹⁾ Hinsberg und Funcke, diese Berichte 27, 2187, s. a. Hinsberg, diese Berichte 20, 1585; 19, 2025.

Die von Ladenburg¹⁾ eingeführte Formulierung für derartige Körper, z. B.



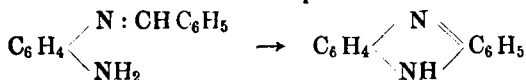
ist zu verwerfen.

Wir bringen ferner einige weitere Beispiele für die Condensation der Orthodiamine mit Aldehyden in saurer Lösung, wobei die Regel, dass in diesem Falle Abkömmlinge der Imidazolreihe entstehen, bestätigt wird.

Benzyliden-*o*-Phenylendiamin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_5$.

5 g fein gepulvertes *o*-Phenylendiamin werden in wenig Alkohol suspendirt und unter starker Abkühlung in einer Kältemischung und Umschütteln mit einem Mol. Gew. Benzaldehyd versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelber Krystallbrei ab, der rasch abgesaugt und mit etwas abgekühltem Alkohol gewaschen wird. Zur Reinigung wird die Benzylidenverbindung möglichst rasch auf einem Thonteller getrocknet und dann mehrmals aus Ligroïn (Sdp. 40—50°) umkrystallisirt. Die reine Verbindung schiesst aus Petroläther in gelben Krystallen an, welche bei 60—61° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, kaum löslich in Wasser. In trockenem Zustande ist sie beständig, wird jedoch in feuchtem Zustand durch den Sauerstoff der Luft rasch verändert.

Benzyliden-*o*-Phenylendiamin geht leicht in das um 2 Wasserstoffatome ärmere Imidazol vom Schmp. 280° über



und zwar:

1. Beim Erhitzen der trocknen Substanz während längerer Zeit auf höhere Temperatur (100°), offenbar findet hierbei wie in den folgenden Fällen Oxydation durch den Luftsauerstoff statt.

2. Beim Kochen einer alkoholischen oder ätherischen Lösung an der Luft.

3. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren, wobei zunächst eine theilweise Spaltung in Benzaldehyd und ein Salz des *o*-Phenylendiamins, dann eine Wiedervereinigung der Componenten unter gleichzeitiger Oxydation stattfindet.

Benzyliden-*o*-Phenylendiamin ist seinen Eigenschaften und seiner Entstehung nach vollkommen analog dem *p*-Nitrobenzyliden-*o*-Phenylendiamin²⁾ für dessen Constitution a. Z. ein Beweis erbracht wurde.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$.

Procente: C 79.59, H 6.12, N 14.29.

Gef. » » 79.28, » 6.37, » 14.66.

¹⁾ Ladenburg und Rügheimer, diese Berichte, 12, 2025.

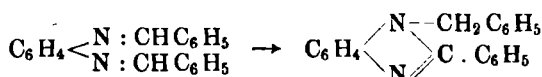
²⁾ Hinsberg und Funcke, diese Berichte 27, 2190.

Dibenzyliden-*o*-Phenylendiamin, $C_6H_4(N:CHC_6H_5)_2$.

5 g fein zerriebenes *o*-Phenylendiamin werden in wenig Alkohol suspendirt und unter starker Abkühlung (-20°) mit 2 Mol. Gew. Benzaldehyd versetzt. Nach kurzem Umschütteln verschwindet das Diamin und an seine Stelle tritt eine reichliche Abscheidung anscheinend homogener Krystalle. Wir haben dies primäre Reactionsproduct, welches bei Zimmertemperatur zu einer dicken, schwach gefärbten Flüssigkeit zerfließt, nicht weiter untersucht und können daher nur die Vermuthung aussprechen, dass entweder ein Additionsproduct von Benzaldehyd und Phenylendiamin oder eine raumisomere Modification des gleich zu beschreibenden Dibenzyliden-*o*-Phenylendiamins vom Schmp. 106° vorliegt.

Dieses letztere entsteht, wenn man das primäre ölige Reactionsproduct einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur in einem geschlossenen Gefässe stehen lässt. Es erstarrt dann vollständig zu einer krystallinischen Masse, welche sich beim Umkrystallisiren aus Ligroïn in blassgelbe gestreckte Prismen vom Schmp. 106° verwandelt. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Beim Erwärmen mit Mineralsäuren, z. B. verdünnter Salzsäure, wird das Dibenzyliden-*o*-Phenylendiamin zunächst — wenigstens theilweise — in Benzaldehyd und *o*-Phenylendiamin gespalten. Beim längeren Erwärmen vereinigen sich die beiden Componenten wieder unter Bildung von salzsaurem Benzaldehydin. Eine directe Umlagerung in Benzaldehydin findet statt, wenn man die Dibenzylidenverbindung längere Zeit in alkoholischer Lösung sich selbst überlässt oder wenn man sie während längerer Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt.



Analyse: Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$.

Procente: C 84.5, H 5.63, N 9.86.

Gef. » » 84.16, » 5.89, » 10.25.

Benzyliden-1.2-Naphtylendiamin, $H_2N.C_{10}H_6.N:CHC_6H_5$.

3 g 1.2-Naphtylendiamin werden in möglichst wenig Alkohol gelöst und unter Abkühlung mit der berechneten Menge (1 Mol. Gew.) Benzaldehyd versetzt. Der sich alsbald abscheidende gelbe Niederschlag wird zur vollständigen Reinigung ein oder zweimal aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so gelbe Kryställchen vom Schmp. $156-157^\circ$, welche schwerlöslich in kaltem Alkohol, nahezu unlöslich in Wasser sind.

Beim Erwärmen mit Salzsäure wird Benzaldehyd entwickelt, welcher nach einiger Zeit wieder verschwindet, indem er sich an der

Bildung von — übrigens nicht näher untersuchten — Basen der Imidazolreihe beteiligt.

Im Gegensatz zum Benzyliden-*o*-phenylendiamin, welches schon durch den Luftsauerstoff in die um zwei Wasserstoffatome ärmere Imidazolbase übergeführt wird, ist das Benzyliden-*o*-naphtylendiamin ein recht beständiger Körper, welcher sich beim Durchleiten von Luft durch seine siedende alkoholische Lösung nicht verändert und welcher auch von schwachen Oxydationsmitteln, z. B. Chloranil, in alkoholischer Lösung nicht oder nur langsam angegriffen wird. Es gelingt jedoch das Benzylidennaphtylendiamin durch Erwärmen mit einer Auflösung von Brom in Natronlauge in das entsprechende Derivat der Imidazolreihe, das Phenylnaphtimidazol vom Schmp. 210° überzuführen. Dass die hier als Benzyliden-*o*-naphtylendiamin aufgeführte Verbindung wirklich die Gruppe N:C enthält, wird ausser anderem durch ihre intensiv gelbe Farbe bewiesen. Die Stellung der N:C-Gruppe — ob α oder β — haben wir noch nicht nachgewiesen.

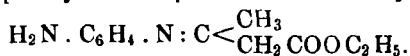
Versuche zur Herstellung des Dibenzyliden-*o*-naphtylendiamins haben nicht zum Ziele geführt. Ein zweites Molekül Benzaldehyd wirkt auf eine alkoholische Lösung oder Suspension der Monobenzylidenverbindung in der Kälte auch beim längeren Stehen nicht ein; erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbade, so entsteht eine gegen Salzsäure beständige Imidazolbase, aber kein Dibenzyliden-*o*-naphtylendiamin. Die Versuche zur Herstellung dieser Verbindung sollen fortgesetzt werden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}N_2$.

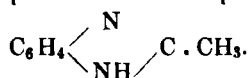
Procente: C 82.93, H 5.69, N 11.38.

Gef. » » 82.75, » 5.86, » 11.38.

Amidophenylimido- β -buttersäureäthyläther,



Wir erhielten diese Verbindung beim Schütteln von fein zerriebenem *o*-Phenylendiamin mit der äquivalenten Menge Acetessigäther. Die Masse erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch und wird zur Reinigung aus Petroläther umkrystallisirt. Man erhält so farblose oder schwach gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 85°, welche kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, mässig löslich in Ligroin sind. Beim Erwärmen mit Mineralsäure wird Acetessigäther abgespalten. Längeres Erhitzen über den Schmelzpunkt bewirkt Spaltung in Essigäther und Methylbenzimidazol,



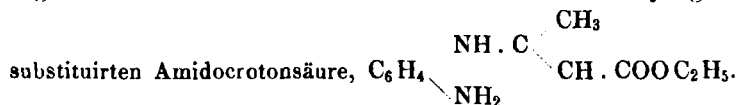
Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_2$.

Procente: C 65.45, H 7.27, N 12.73.

Gef. » » 65.81, » 7.67, » 13.07.

Isomere Verbindung vom Schmp. 59° . Die Condensation von Acetessigäther und Orthophenylendiamin wurde in der eben beschriebenen Weise mehrfach wiederholt und lieferte in der Regel direct das bei 85° schmelzende Product; in einem Falle wurde indess unter anscheinend den gleichen Versuchsbedingungen eine labile Modification erhalten. Dieselbe krystallisirt aus Petroläther in langen weissen Nadeln vom Schmp. 59° . Sie geht beim öfteren Umkrystallisiren aus Ligroin vollständig in die stabile Modification vom Schmp. 85° über und verhält sich in ihren Reactionen ganz wie diese. So zerfallen beide Modificationen beim Erwärmen für sich in Essigäther und Methylbenzimidazol, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure dagegen in *o*-Phenylendiamin und Acetessigester.

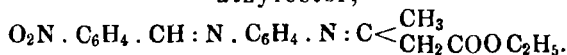
Dass die Bedingungen, unter denen die labile Modification entsteht, noch genauer festgestellt werden müssen, geht aus dem eben angeführten hervor. Ihre Constitution ist vielleicht diejenige einer



Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_2O_2$.

Procente: N 12.73.
Gef. » » 12.84.

p-Nitrobenzylidenamidophenylimido-*p*-buttersäure-äthylester,



Ein Molekül Amidophenylimidobuttersäureester (Schmp. 85°) wurde in möglichst wenig kaltem Alkohol gelöst, mit einer kalten concentrirten Auflösung von *p*-Nitrobenzaldehyd (1 Mol.) versetzt und nun in eine Kältemischung gestellt. Die alsbald beginnende Abscheidung des aus scharlachrothen feinen verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlages der Nitrobenzylidenverbindung ist nach Verlauf einiger Stunden vollendet. Die Verbindung ist nach dem Abwaschen mit gekühltem Alkohol analysenrein; sie ist unlöslich in Wasser, mässig löslich in Alkohol; der Schmelzpunkt liegt bei 99° . Längeres Kochen der alkoholischen Lösung wirkt zersetzend. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren spaltet sie Acetessigäther ab, enthält also noch die Atomgruppierung des Ausgangsmaterials.

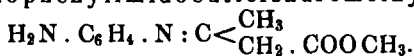
Die alkoholischen Mutterlaugen, welche nach dem Abfiltriren der Nitrobenzylidenverbindung verbleiben, hinterlassen nach dem Verdunsten kleine Mengen von *p*-Nitrophenylbenzimidazol (Schmp. 322°), welche offenbar einer Abspaltung von Acetessigäther und gleichzeitiger Oxydation ihr Dasein verdanken. Wir betrachten die Bildung der Nitrobenzylidenverbindung aus dem Condensationsproduct von Acetessigäther und Phenylendiamin als einen Beweis für das Vorhandensein einer Amidogruppe in demselben.

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{19}N_3O_4$.

Procente: C 64.59, H 5.38, N 11.9.

Gef. " " 64.44, " 5.29, " 11.8.

o-Amidophenylimidobuttersäuremethylester,

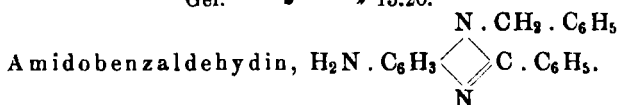


Die Einwirkung des Acetessigsäuremethylesters auf *o*-Phenylendiamin verläuft in ganz derselben Weise wie diejenige des Aethyläthers. Das Reactionsproduct krystallisirt aus Ligroin in weissen Nadeln vom Schmp. 87°. Beim Zusammenbringen mit *p*-Nitrobenzaldehyd entsteht ebenfalls eine roth gefärbte Nitrobenzylidenverbindung, die nicht näher untersucht wurde.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O_2$.

Procente: N 13.33.

Gef. " " 13.20.



Uebergiesst man salzsaures Triamidobenzol (1.2.4) mit einer alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und lässt die Mischung unter öfterem Umschütteln während mehrerer Tage stehen, so verwandeln sich die sandigen Krystalle des salzsauren Triamins in derbe farblose, oder schwach grünliche Krystalle, welche im Wesentlichen aus dem Chlorhydrat der entsprechenden Aldehydinbase bestehen.

Die aus dem event. vorher umkrystallisirten Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Base zeigte wenig Neigung, aus ihren Lösungen zu krystallisiren. Wir reinigten sie durch Auflösen in Alkohol, Entfärben mit Thierkohle, und Wiederabscheiden durch Zusatz eines kleinen Quantum einer concentrirten wässrigen Kochsalzlösung. Nach zwei oder dreimaliger Wiederholung dieser Procedur erhält man ein vollkommen einheitliches krystallinisches Pulver. Die Aldehydinbase schmilzt bei 121°; sie ist wenig löslich in Wasser, leicht, mit blauer Fluorescenz, löslich in Alkohol.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{17}N_3$.

Procente: N 14.04.

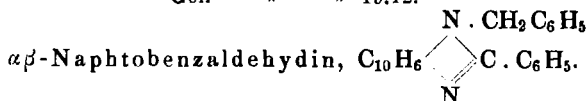
Gef. " " 14.34.

Chlorhydrat, $C_{20}H_{17}N_3 \cdot 2HCl$. Dasselbe lässt sich aus stark verdünnter Salzsäure, worin es auch in der Wärme schwer löslich ist, umkrystallisiren und wird so in Form eines weissen Pulvers erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{19}N_3Cl_2$.

Procente: Cl 19.09.

Gef. " " 19.12.



5 g 1.2-Naphtylendiaminchlorhydrat werden in der Wärme in starker Essigsäure gelöst und mit 4.7 g Benzaldehyd versetzt. Beim

Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der Aldehydinbase ab. Die mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen vom Schmp. 117°. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt:

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{18}N_2$.

Procente: N 8.38.

Gef. » » 8.44.

***o*-Phenylendiamin und Acetaldehyd (alkoholische Lösung).**

Wie Otto Fischer und H. Wreszinski¹⁾ gefunden haben, bildet sich beim Zusammenbringen von Formaldehyd mit *o*-Phenylendiamin in neutraler (alkoholischer) Lösung ein basischer Körper, welcher das doppelte Molekulargewicht der in saurer Lösung entstehenden Aldehydinbase hat. Wir haben eine ähnliche Erfahrung gemacht, als wir Acetaldehyd (2 Mol.) mit *o*-Phenylendiamin (1 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung erwärmten. Das entstehende Product ist anscheinend ölig; es siedet über 300° und geht beim Erwärmen mit Salzsäure nicht in die entsprechende Aldehydinbase, das Acetaldehydin, über. Offenbar gehört die Verbindung der von O. Fischer und Wreszinski entdeckten Körperklasse an, deren Constitution noch unaufgeklärt ist.

Es sei erlaubt, zum Schlusse diejenigen Erfahrungen zusammenzustellen, welche bisher beim Studium der Einwirkung aromatischer Orthodiamine auf Aldehyde gemacht worden sind.

	Aromatische Aldehyde in neutraler Lösung	Aromatische Aldehyde in saurer Lösung
<i>o</i> -Diamine z. B. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N:CHR} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N:CHR} \\ \text{N:CHR} \end{smallmatrix}$ (Die Pseudoform $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CHR}$ bisher nicht beobachtet.)	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CR} \\ \text{NH} \\ \text{N} \cdot \text{CH}_2\text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \cdot \text{R} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$
Monoalkyl- <i>o</i> -diamine	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N:CHR}^1) \\ \text{NHA} \end{smallmatrix}$ (Die Pseudoform $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NA} \end{smallmatrix} > \text{CHR}$ bisher nicht sicher beobachtet.)	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CR} \\ \text{N} \cdot \text{A} \end{smallmatrix}$
<i>s</i> -Dialkyl- <i>o</i> -diamine	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NA} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CHR}^2) \\ \text{NA}_1 \end{smallmatrix}$	

¹⁾ Diese Berichte 25, 2711.

²⁾ O. Fischer, diese Berichte 25, 2827.

	Fette Aldehyde in neutraler Lösung	Fette Aldehyde in saurer Lösung
o-Diamine z. B. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	Hochsiedende Basen von unbekannter Constitution, polymer mit den Aldehydinen. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{CR}^1 \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{CR} \\ \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CR} \\ \text{NCH}_2\text{R} \end{smallmatrix}$

Genf. Universitätslaboratorium.

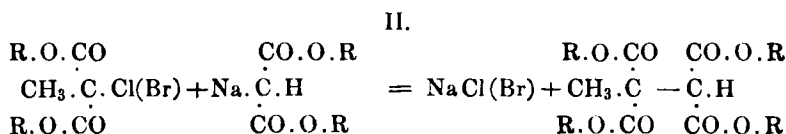
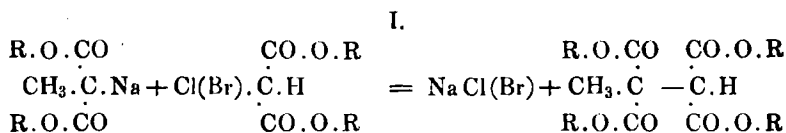
274. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

X. Combinationen, welche zu Estern der Methylacetylentetracarbonsäure (Butansäure-2-methylsäure-3-dimethylsäure) führen sollten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 18. Mai.)

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Verkettungsprocesse²⁾ sollten bei normalem Verlauf zu Monomethylacetylentetracarbonsäureester führen:



Diesen beiden Gleichungen entsprechen vier Combinationen, die zugleich erklären konnten, ob die Chlorderivate wesentlich anders reagirten, als die Bromderivate. Um ferner zu erfahren, ob bei diesen Reactionen ein Unterschied dadurch bedingt würde, das R entweder mit Methyl oder Aethyl besetzt ist, fügte ich noch zwei der ersten Gleichung entsprechende Versuche in der Mylestergruppe hinzu, welche zuerst beschrieben werden sollen.

¹⁾ Hinsberg und Funcke, diese Berichte 26, 3092.

²⁾ Vorläufige Mittheilung: Diese Berichte 27, 1493.