

556. A. Eibner: Ueber die Constitution der Nitrosoderivate
der beiden secundären Aethylidenaniline.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule
München.]

(Eingegangen am 29. December.)

Das Studium der sogen. Schiff'schen Basen, welches W. von Miller u. J. Plöchl seit dem Jahre 1891 aufgenommen haben, führte sehr bald nicht nur zur bislang nicht gelungenen Darstellung einer grösseren Anzahl dieser Verbindungen in krystallisirter Form, sondern auch zur Classification derselben nach mono- und polymolekularen, tertiären und secundären Basen. Im Jahre 1892 wurde mir das Studium des Anhydrovaleraldehydanilins übertragen. Ich erkannte dasselbe als tertiäre, bimolekulare Base¹⁾ und war im Stande, dasselbe in ein Chinolinderivat überzuführen²⁾.

Das von genannten Autoren vorausgesehene erste Paar stereomerer Anilbasen liess nicht lange auf sich warten. Im Jahre 1894 gelang es mir, im Reactionsproducte zwischen Acetaldehyd und Anilin neben dem von F. Eckstein³⁾ beschriebenen secundären Aethylidenanilin eine zweite secundäre Base aufzufinden, welche sich als stereomer zur ersten erwies⁴⁾.

Damals stellte ich u. a. die Nitrosoderivate beider Basen dar und constatirte, dass dieselben im physikalischen Verhalten verschieden sind, jedoch dieselbe Molekulargrösse besitzen. Das inzwischen zurückgestellte und erst vor Kurzem wieder aufgenommene Studium dieser Verbindungen führte zur Aufklärung ihrer Constitution.

Als geeignetste

Darstellung der Nitrosoderivate
erwies sich folgende:

Die fein gepulverten, mit Wasser zu einem dünnen Brei angeführten Basen werden unter Kühlung durch Eintragen von Eis in der berechneten Menge Salzsäure (1:2) gelöst und zur Vermeidung der Ausscheidung der Salze⁵⁾ rasch in die 10fache Menge Wassers ge-

¹⁾ W. von Miller und J. Plöchl: Ueber Schiff'sche Basen, diese Berichte 25, 2041 ff. und A. Eibner, Inaug.-Dissert. Erlangen 1892.

²⁾ W. von Miller: Zur Chinaldinsynthese, diese Berichte 25, 2072.

³⁾ W. von Miller und J. Plöchl: Ueber Schiff'sche Basen, diese Berichte 25, 2029.

⁴⁾ W. von Miller und J. Plöchl: Ueber stereomere Anilverbindungen, diese Berichte 27, 1299.

⁵⁾ Die secundären Condensationsproducte aus fetten Aldehyden und aromatischen Aminen charakterisiren sich im Gegensatze zu den tertiären Schiff'schen Basen als kräftige zweisäurige Basen. Das salzaure und das salpetersaure Salz der Eckstein'schen Base sind in Wasser sehr schwer, das schwefelsaure leicht löslich.

gossen. Nach Zugabe von Eis wird eine Lösung von 2 Mol. Natriumnitrit langsam und unter Umrühren zugegeben. Es fällt in beiden Fällen ein Niederschlag von der Farbe der Schwefelblumen, der, bis zum Ende der sauren Reaction ausgewaschen und auf Tellern getrocknet, seine Farbe nicht verändert.

Beide Nitrosoderivate bilden so dargestellt staubende hellgelbe Pulver. Durch Auflösen in heissem Alkohol oder besser in Benzol und Versetzen der Lösung mit Aether bis zur Trübung können sie in schön krystallisirter Form erhalten werden.

Nitrosoproduct der Base
von

Eckstein

Hellgelbes, glitzerndes Krystallpulver. U. d. Mikr. derbe, kurze, beiderseits zugespitzte, vereinzelt liegende prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 161°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in heissem Alkohol; fast unlöslich in Aether.

Eibner.

Hellgelbes, glänzendes Krystallpulver. U. d. Mikr. lange, gerade abgeschnittene, zu Büscheln vereinigte Prismen. Schmelzpunkt 120°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol; schwer in Aether.

Die Umwandlung des niedrig schmelzenden Nitrosoderivates in das hochschmelzende gelang nicht mit derselben Leichtigkeit, wie bei den Basen selbst. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt nur geringe Zersetzung ein. Aus dem Schmelzprodukte kann mit Leichtigkeit das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden, und sind demselben nur vereinzelte Krystalle des höher schmelzenden Nitrosoderivates beigemischt. Durch 4ständiges Erhitzen der benzolischen Lösung mit Jod im Wasserbade erhält man kein besseres Resultat. Der Schmelzpunkt des gereinigten Productes wird durch die geringen Beimengungen an hochschmelzender Verbindung nur um 5° erhöht. — Die eingetretenen Nitrosogruppen haben also die Moleküle der Basen stabiler gemacht, und es stellen diese Nitrosoverbindungen sehr beständige Körper dar.

Durch die Stereoeremie ihrer Nitrosoderivate ist ein neuer Beweis für diejenige der beiden Aethylidenaniline erbracht.

Analyse des Nitrosoderivates der Base von Eckstein: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_2$.

Procente: C 64.86, H 5.40, N 18.94.

Gef. » » 65.29, 65.19, » 5.42, 5.92, » 18.73, 18.76.

Analyse des Nitrosoderivates der Base von Eibner: Ber. für $C_{16}H_{16}N_4O_2$.

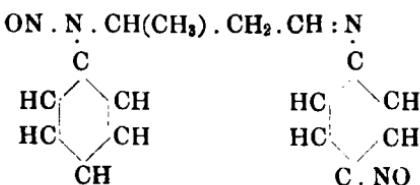
Procente: C 64.86, H 5.40, N 18.94.

Gef. » » 65.03, » 5.30, » 18.80.

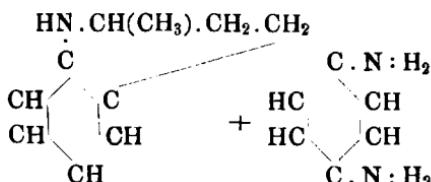
Die Analysen weisen darauf hin, dass in das Molekül der Schiff'schen Basen 2 Nitrosogruppen eingetreten sind.

Man konnte sich wohl zunächst vorstellen, dass die zweite Nitrosogruppe in den Benzolkern der Auiilgruppe und zwar in die Parastellung zum Stickstoff getreten sei, da man annehmen konnte, dass diese Gruppe

sich wie Dimethylanilin gegen salpetrige Säure verhalten werde. Die Nitrosoprodukte hätten demnach die Constitution:



War diese Annahme richtig, so mussten beide Nitrosoderivate bei der sauren Reduction neben Tetrahydrochinaldin noch *p*-Phenyldiamin liefern:



Uebergiesst man eines dieser trockenen Nitrosoderivate mit concentrirter Salzsäure und trägt die berechnete Menge granulirten Zinks unter Erwärmung auf dem Wasserbade allmählich ein, so scheidet sich meist noch in der Hitze ein Salz in Gestalt von schuppenförmigen Krystallen ab, anderen Falles erhält man dasselbe durch Concentriren der Lösung. Nach dem Umkristallisiren aus verdünnter Salzsäure wird die wässrige Lösung mit Soda zerlegt, mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen, das Extract mit Salzsäure ausgeschüttelt, die salzaure Lösung bis zur Krystallisation eingedampft, und so ein Salz erhalten, das anfangs dunkel gefärbt, einmal umkristallisiert rein weisse, schuppenförmige Blättchen darstellt. Aus beiden Nitrosoderivaten erhält man dieses Salz in sehr beträchtlicher Menge. Die wässrige Lösung desselben zeigt folgende Reactionen:

1. Mit einer Lösung von salzaurem Anilin gemischt auf Zusatz von Eisenchlorid oder Bichromat: blauer Niederschlag — Indamin.
2. Beim Kochen mit überschüssigem salzaurem Anilin und Bichromat: Rothfärbung — Safranin.
3. Mit Schwefelwasserstoff gesättigt auf Zusatz von Eisenchlorid: violette Färbung — Lauth's Violet.

Es lag demnach salzaures *p*-Phenyldiamin vor.

Analyse von salzs. *p*-Phenyldiamin aus d. Nitrosoderivat der Base von Eckstein.

Ber. Procente: N 15.50, Cl 39.19.

Gef. » » 15.42, » 38.78.

Aus dem Nitrosoderivat der Base von Eibner.

Ber. Procente: Cl 39.19.

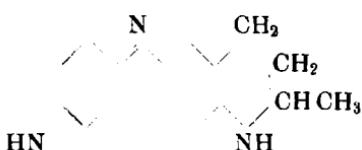
Gef. » » 39.15.

Das ursprüngliche Reductionsproduct lieferte in beiden Fällen mit viel Eisenchlorid eine prachtvoll dunkelgrüne Färbung, die durch viel Wasser in Blau überging.

Da Anilin nicht nachweisbar war, so konnte nur das neben *p*-Phenyldiamin gebildete Tetrahydrochinaldin an der Bildung dieses Indamins betheiligt sein.

In der That giebt eine Lösung von gleichen Molekülen salzsaurer *p*-Phenyldiamin und salzsaurer Tetrahydrochininaldin auf Zusatz von Eisenchlorid ein prachtvolles Grün, das durch Wasser in Blau übergeht.

Dieses Indamin hat vielleicht die Constitution:



Seine Bildung beweist ebenso wie die des von O. Doebner und W. von Miller aus Tetrahydrochinaldin, Benzotrichlorid und Chlorzink erhaltenen malachitgrün-ähnlichen Farbstoffes¹⁾, dass die hydrirten Chinolinbasen wie Aniline mit aliphatischen Seitenketten reagiren²⁾.

Aus den Mutterlaugen vom Zinndoppelsalz des *p*-Phenyldiamins wurde in sinngemässer Weise, und zwar natürlich aus beiden Nitroso-derivaten, Tetrahydrochinaldin isolirt.

Durch die Nitrosoverbindung gereinigt, wurde es mittels der von O. Doeblin und W. von Miller aufgefundenen Reaction mit Eisenchlorid³⁾, sowie durch Ueberföhrung in den erwähnten grünen Farbstoff als solches erkannt.

Ausserdem wurde noch das dem Nitro-Nitrosotetrahydrochinolin von W. Koenigs⁴⁾ analoge Nitronitrosotetrahydrochininaldin aus demselben dargestellt. Es ist bereits von A. Möller⁵⁾ dargestellt und bildet dem Musigolde ähnliche Blättchen vom Schmelzpunkte 155°. (Möller giebt 152° an.)

Analyse: Ber. Procente: N 19.01.

Gef. » » 19.00.

Die Nitrosoderivate der beiden secundären Aethylidenaniline liefern also bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure einerseits Tetrahydrochinaldin, anderseits *p*-Phenyldiamin. Es dürfte ihnen demnach die erwähnte Constitution in der That zukommen.

¹⁾ Diese Berichte 16, 246S.

²⁾ E. Bamberger, diese Berichte 23, 1138; 24, 2055.

³⁾ Diese Berichte 16, 2467.

⁴⁾ L. Hoffmann und W. Koenigs, diese Berichte 16, 730.

⁵⁾ A. Möller *Ann. d. Chem.* **242**, 314.

Die Fähigkeit, derartige Dinitrosoprodukte zu bilden, kommt auch anderen secundären Schiff'schen Basen zu. So liefern das Sender'sche Propylidenanilin¹⁾, sowie die Base aus *o*-Toluidin und Acetaldehyd Derivate, deren Analysen das Vorhandensein von 2 Nitrosogruppen ergaben.

557. Carl Friedheim: Zur maassanalytischen Bestimmung des Molybdäns und Vanadins.
(Eingegangen am 30. December.)

In Gemeinschaft mit H. Euler habe ich²⁾ eine maassanalytische Bestimmungsmethode des Molybdäns ausgearbeitet, welche darin besteht, das Molybdat oder Molybdäntrioxyd im Bunsen'schen Apparate mit Kaliumjodid und Chorwasserstoffsäure zu zersetzen, das (gemäss der Gleichung $2 \text{MoO}_3 + 2 \text{HJ} = \text{Mo}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$) freigemachte Jod in Kaliumjodid zu absorbiren und in bekannter Weise mit Natriumthiosulfat zu titriren.

F. A. Gooch und Charlotte Fairbanks haben³⁾ diesen Vorschlag einer Nachprüfung unterzogen, deren Ergebniss — kurz zusammengefasst — das ist, dass sich nur unter Innehaltung gewisser, von ihnen mitgetheilter Arbeitsbedingungen befriedigende Resultate erzielen lassen sollen.

Im Grunde genommen genügt es schon, darauf hinzuweisen, dass, wie aus den in meiner früheren Mittheilung niedergelegten Zahlen hervorgeht, bei meiner Methode sich die Fehler zwischen — 0.09 und + 0.36 pCt. bewegen (und nicht, wie Gooch und Fairbanks mittheilen, zwischen + 0.05 und 1.13 pCt.), während die genannten Autoren beim Arbeiten nach ihrer Abänderung Fehler von — 0.14 bis + 0.45 pCt. erhalten, um festzulegen, dass sich nach der vorgeschlagenen Modification sicher nicht besser, wenn nicht schlechter arbeiten lassen muss. Da aber, worauf ich schon früher aufmerksam gemacht habe, meine Methode allgemeinerer Anwendung fähig ist, und ich deswegen jede nicht begründete Erschwerung der Ausführung derselben vermieden sehen möchte — und eine solche bedeuten die nun gemachten Vorschläge — muss ich doch auf einige Ausführungen von Gooch und Fairbanks hier näher eingehen.

Die bei der Behandlung von Molybdäntrioxyd mit Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure frei werdende Jodwasserstoffsäure wird natürlich, soweit sie nicht durch das Molybdäntrioxyd selbst oxydirt

¹⁾ Diese Berichte 25, 2033.

²⁾ Diese Berichte 28, 2065.

³⁾ Z. anorg. Chem. 13, 101.