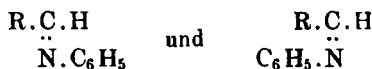


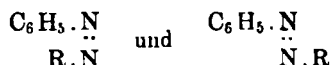
133. A. Hantzsch und Otto Schwab: Zur Kenntniss der
Condensationsproducte aus Aldehyden und Aminen.

(Eingegangen am 22. März 1901.)

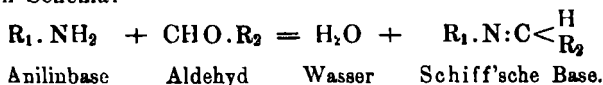
Nach der Theorie der geometrisch isomeren Kohlenstoffverbindungen sind bekanntlich nicht nur die Oxime und Hydrazone, sondern auch die Anile (sogen. Schiff'schen Basen) in zwei Stereoisomeren denkbar, gemäss den Configurationsformeln:



Es wurde nun schon verschiedentlich nach Isomeren bei den Anilen geforscht, aber weder Hantzsch¹⁾, noch v. Miller und Plöchl²⁾, noch endlich Simon³⁾ konnten bei verschiedenen monomolekularen Condensationsproducten dieser Art auch nur Andeutungen von Isomerie wahrnehmen, während allerdings dimolekulare, complicirter zusammengesetzte Schiff'sche Basen in zwei Isomeren durch W. v. Miller, Eibner u. A. nachgewiesen worden sind⁴⁾. Trotzdem nahmen wir diese Versuche von neuem auf, nachdem inzwischen auf einem anderen Gebiete der unerwartet grosse Einfluss von Substituenten im Benzolkern auf die Stabilität beziehungsweise die Existenzfähigkeit von Stereoisomeren erkannt worden war: nämlich bei den Diazokörpern, bei denen eine kleine Aenderung der Structur oft schon zur Stabilisirung einer labilen Form und damit zur Existenzfähigkeit der beiden Stereoisomeren



genügt. Es wurden deshalb zahlreiche Condensationen von substituirten Anilinen mit substituirten Aldehyden ausgeführt, also nach dem allgemeinen Schema:



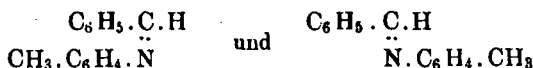
Jedoch erwiesen sich fast alle Bemühungen, bei der Darstellung oder auch durch Umlagerungsversuche dieser Condensationsproducte zwei scharf gesonderte Isomere aufzufinden, als erfolglos. Immerhin liessen sich wenigstens Andeutungen von Isomerie bisweilen nachweisen, so vor allem beim Benzyliden-*p*-Toluidin, welches nach den im experimentellen Theil enthaltenen Beobachtungen in zwei Modificationen besteht, die freilich äusserst leicht in einander übergehen und sich fast nur durch Verschiedenheit der Schmelzpunkte

¹⁾ Diese Berichte 24, 3518 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 25, 2020 [1892].

³⁾ Ann. Chim. Phys. 9, 433–536 [1897].

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1299 [1894]; 33, 3460 [1900] u. a. O.

unterscheiden. Dieselben zeigen grosse Analogie mit den von Dunstan und Dymond¹⁾ aufgefundenen Modificationen zweier Acetaldoxime (von den Schmp. 12° und 46.5°) und zweier Propionaldoxime, aber auch mit dem von Behrend²⁾ und gleichzeitig von Knoevenagel³⁾ entdeckten beiden Formen des β -Aminocrotonsäureesters (von den Schmp. 20.2° und 32.8°). Nach Versuchen, die Hr. Dr. Schaum auf unsere Veranlassung freundlichst angestellt hat, ist es aber sehr wahrscheinlich, dass die zwei Benzyliden-*p*-Toluidine nicht »physikalisch« isomer sind; möglicherweise liegen hier also doch die zwei lange gesuchten Configurationen der Anile in Form der zwei Benzyliden-*p*-Toluidine, wenn auch nicht in scharf gesonderten Formen, vor:

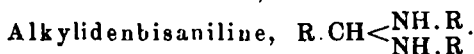


Versuche, Anile durch Vermittelung ihrer chlorwasserstoffsauen Salze in Isomere zu verwandeln, waren stets erfolglos. Es entstand nie, wie bei den meisten aromatischen Aldoximen, durch Zersetzung des Chlorhydrats mit Sodalösung ein dem ursprünglichen isomeres Product, sondern fast stets trotz aller Vorsichtsmaassregeln und Arbeitens bei tiefer Temperatur das ursprüngliche Anil. Zwar wurden auf diese Weise aus Benzyliden-*p*-Chloranilin und -*p*-Bromanilin neue Producte erhalten; doch erwiesen sich dieselben nicht als Isomere, sondern enthielten ein Molekül Wasser mehr; sie sind

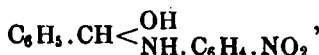
Benzaldehydaniline, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}(\text{Br})$,

also einfache Additionsproducte von Wasser an die Anilverbindung. Dieselben spalten sehr leicht wieder Wasser ab und bilden das ursprüngliche, also kein isomeres Anil zurück.

Auch noch eine zweite Gruppe von Verbindungen wurde auf der Suche nach Stereoisomeren erhalten, nämlich:



Während bei der Reaction von fast allen Anilinbasen auf Aldehyde nur ein einziges Product — das Anil — entsteht, bildet sich bei der Einwirkung von *p*-Nitroanilin auf Benzylaldehyd neben der normalen Anilverbindung noch ein zweites Product, welches sich jedoch auch nicht als isomer erwies. Dasselbe wurde schon von v. Miller und Rohde⁴⁾ in unreinem Zustande beobachtet und für ein Benzaldehydnitrilanilin von folgender Structur angesehen:



¹⁾ Journ. Chem. Soc. 1892, 470; 1894, 206.

²⁾ Diese Berichte 32, 544 [1899]; Ann. d. Chem. 314, 200.

³⁾ Diese Berichte 32, 853 [1899]. ⁴⁾ Diese Berichte 25, 2058 [1892].

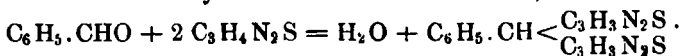
womit es der von Hantzsch und Kraft¹⁾ erhaltenen Additionsverbindung aus Metamidobenzoësäure und Benzaldehyd verwandt wäre. Thatsächlich ist es aber Benzyliden-Bis-Paranitranilin,



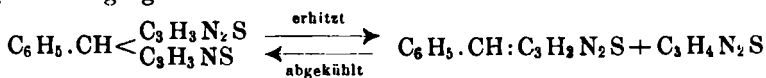
und somit verwandt mit den analogen Condensationsproducten, welche z. B. aus Chloral und Anilin²⁾ hervorgehen. Die Bildung derartiger Körper wurde bis jetzt nur bei fetten Aldehyden beobachtet, tritt aber gerade auch beim *p*-Nitroanilin besonders hervor, da Letzteres mit Acetaldehyd Aethyliden-Bis-Paranitroanilin³⁾ giebt, welches dem oben erwähnten Benzyliden-Bis-Paranitroanilin sehr nahe steht.

Ein ähnliches Product wurde endlich auch aus Benzaldehyd und Amidothiazol erhalten. Hier condensirt sich nie ein, sondern stets zwei Moleküle des Amidothiazols mit einem Molekül des Benzaldehyds zu

Benzyliden-Bis-Amidothiazol,



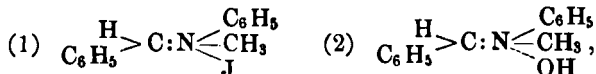
Dieses sehr schwer lösliche Condensationsproduct verwandelt sich beim Erhitzen, ohne Aenderung seiner Zusammensetzung, in ein sehr leicht lösliches Product, das sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in das schwer lösliche zurückverwandelt, und das deshalb lange Zeit von uns für ein Isomeres gehalten wurde. Eingehendere Versuche des Hrn. Witz, die erst in der folgenden Arbeit beschrieben werden sollen, haben jedoch erwiesen, dass dieses angebliche Isomere ein Gemisch von dem (als solchen bisher nicht isolirten) einfachen Benzyliden-Amidothiazol und freiem Amidothiazol ist, dass also folgende Vorgänge stattfinden:



Benzyliden-Bisamidothiazol

Benzyliden-Amidothiazol Amidothiazol.

Jodalkylate von Anilverbindungen (Formel 1), die bisher noch unbekannt waren, wurden deshalb darzustellen versucht, um die aus ihnen zu erwartenden Ammoniumhydrate (Formel 2) auf



ihre etwaige Umlagerungsfähigkeit zu untersuchen, da sie voraussichtlich gleich dem Alkyl-Acrdinium- und Rosanilinium-Hydraten⁴⁾

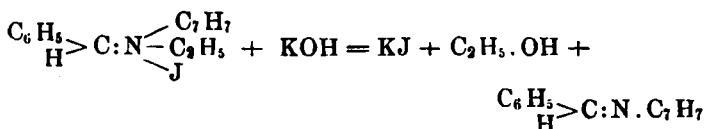
¹⁾ Diese Berichte 24, 3521 [1891]. ²⁾ Diese Berichte 5, 251 [1872].

³⁾ Heinrich Bamberger, Dissert. Basel 1896, 11.

⁴⁾ Diese Berichte 32, 3109 [1899].

auch zu den im festen Zustande nicht existenzfähigen Ammoniumbasen gehören würden.

Derartige Jodalkylate von Schiff'schen Basen sind im Gegensatz zu den vergeblichen Bemühungen von Borodine¹⁾ und Schiff²⁾ zwar darstellbar, zeichnen sich aber durch so grosse Unbeständigkeit aus, dass sie sich schon durch Wasser, sowie auch durch Kalilauge sehr leicht zersetzen, und zwar auffallender Weise unter Wiederabspaltung des durch Alkyljodid eingeführten Alkyls als Alkohol; Alkali wirkt somit auf Benzyliden-*p*-Toluidin-Aethyljodid oder Benzyliden-Tolyläthylammoniumjodid folgendermaassen ein:



Auch durch Wasser wird die Zersetzung primär analog, aber natürlich unter Bildung von Jodwasserstoffsäure statt Jodkalium, erfolgen; durch die freiwerdende Säure wird aber das Benzylidenparatoluidin secundär in seine Componenten gespalten.

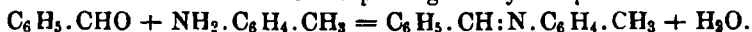
Eine specielle Abweichung zeigte das Benzylidenanilin gegenüber Jodmethyl, indem hier, im Gegensatz zum Benzyliden-Paratoluidin, wohl wegen der unbesetzten Parastellung, Producte von complicirter Zusammensetzung entstehen, welche zwar nicht genau charakterisirt wurden, sich aber ihrem Verhalten nach als Triphenylmethanderivate darstellen.

Experimentelles.

Modificationen des Benzyliden-Paratoluidins,



Aus molekularen Mengen von Benzaldehyd und *p*-Toluidin bildet sich bekanntlich unter Wasserabspaltung Benzylidenparatoluidin:



Dasselbe wurde in der Regel als ein gelbliches Oel erhalten, welches beim Erkalten zu gelblichen Krystallen erstarrte. Die auf dem Thonteller getrockneten Krystalle schmolzen meist zwischen 33° und 35°. Bisweilen, namentlich bei der Reaction mit grösseren Mengen, erstarrte die Base aber nur ganz unvollständig, ergab auch Krystalle von niederem Schmelzpunkt oder blieb sogar manchmal tagelang ganz flüssig. Wir glaubten deshalb zuerst, dass die Ausgangsmaterialien verunreinigt seien und condensirten nunmehr reines *p*-Toluidin mit im Kohlensäurestrom frisch destillirtem Benzaldehyd;

¹⁾ Ann. d. Chem. 111, 254.

²⁾ Ann. d. Chem., Suppl. III, 843.

doch gerade dieses Product erstarrte merkwürdiger Weise garnicht. Dieses auffallende Verhalten liess die Existenz zweier Modificationen vermuthen. Es konnte jedoch leider keine bestimmte Methode gefunden werden, nach welcher entweder nur die feste oder nur die flüssige Modification mit Sicherheit zu erhalten ist. Weder durch kürzeres noch durch längeres Erwärmen bei der Reaction konnte ein bestimmter Anhaltspunkt zur ausschliesslichen oder auch nur vorwiegenden Bildung einer der beiden Modificationen gewonnen werden. Unsere zahlreichen Versuche lassen sich kurz folgendermassen zusammenfassen:

Erwärmt man *p*-Toluidin mit äquivalenten Mengen Benzaldehyd auf dem Wasserbade, so erhält man ein gelbliches Oel, welches beim Erkalten folgendes verschiedenes Verhalten zeigen kann:

1. Das Oel erstarrt rasch und vollständig zu einer krystallinischen, gelblichen Masse, von der sich das gleichzeitig entstandene Wasser gut abtrennen lässt. Das ziemlich harte, auf dem Thonteller getrocknete Product schmilzt scharf bei 35°.

2. Das Condensationsproduct erstarrt zum Theil; das Oel wird durch Abgiessen von den Krystallen getrennt.

a) Die Krystalle schmelzen meist unscharf, aber stets mehr oder minder weit unter 35°.

b) Das Oel konnte nicht durch Impfen mit festem Product zum Erstarren gebracht werden; aber nach einigen Tagen war wieder ein Theil desselben krystallisirt. Diese Krystalle wurden wieder vom Oel getrennt; Letzteres erstarrte wieder nach einiger Zeit zum Theil, und der kleine, noch übrig gebliebene Rest des Oeles wurde schliesslich ebenfalls fest. Die Krystalle schmolzen stets in den vorhin angegebenen Grenzen etwa zwischen 28° und 33°.

3. Das Condensationsproduct bleibt bei gewöhnlicher Temperatur vollständig flüssig, selbst beim Impfen mit Substanz vom Schmp. 35°, erstarrt aber völlig im Kältegemisch, um sich bei Zimmertemperatur wieder zu verflüssigen. Ein Theil wurde noch längere Zeit erwärmt, erstarrte aber trotzdem nicht beim Erkalten. Der Erstarrungspunkt dieses Oeles wurde meist bei 11°, sein Schmelzpunkt bei 12.5° gefunden. Nach einigen Tagen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war ein Theil desselben in Krystalle übergegangen, welche nun etwa bei 35° schmolzen. Der Rest des Oeles wurde nach einigen Monaten vollständig krystallinisch und war damit in die hochschmelzende Modification vom Schmp. 35° übergegangen.

4. Das bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrte, hellgelbe Oel begann nach Impfen mit dem festen Condensationsproduct vom Schmp. 35° sehr langsam zu erstarren. Ein anderer Theil dieses bis zum nächsten Tage nicht erstarrten Oeles wurde alsdann in kürzerer

Zeit durch Impfen fest. Der Rest desselben war in einigen Tagen von selbst erstarrt.

Aus diesen Angaben, die natürlich nicht immer streng einem dieser vier Schemata entsprachen, geht hervor, dass sich das flüssige, labile Product verschieden leicht in die krystallinische stabile Form verwandelt; jedoch konnten die Ursachen der Beschleunigung dieser Umwandlung nicht genauer ermittelt werden.

Es wurde nun versucht, die krystallisirte, höher schmelzende Modification in die andere durch Erwärmen überzuführen. Zuzufolge einiger Vorversuche sank der Schmelzpunkt dieses Productes hierdurch meist um einige Grade, manchmal stieg er nach erfolgtem Erstarren und abermaligem Schmelzen wieder auf 35° . Zur näheren Feststellung dieser Verhältnisse wurden z. B. 1.3701 g Substanz vom Schmp. 35° eine Stunde im Luftbad auf $40-45^{\circ}$ erhitzt, wobei ein nach dem Erkalten flüssig bleibendes Oel entstand, ohne dass Gewichtsverlust eingetreten wäre. Ein Theil dieses Oeles wurde mit Product vom Schmp. 35° geimpft; nach etwa 25 Minuten begann das Oel allmählich an verschiedenen Stellen zu erstarren, und war nach 45 Minuten vollständig fest. Wurde die krystallisirte Base nicht eine, sondern zwei Stunden im Luftbad auf $40-45^{\circ}$ erhitzt, so erstarrte sie nach dem Erkalten noch langsamer, so zum Beispiel nach Hinzufügen von Krystallen erst nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden.

Bei den Schmelzpunktsbestimmungen zeigte sich meist das folgende Verhalten:

Das ursprüngliche Benzylidenparatoluidin schmolz im Schmelzpunktröhrchen bei 35° , erstarrte nach raschem Abkühlen bei 5° , schmolz dann wieder bei 33° , erstarrte hierauf bei 16° und schmolz wieder bei 29° . Nach einiger Zeit schmolz das wieder erstarrte Product bei 35° .

Eine andere Probe der Substanz wurde im Reagensrohr bei 35° geschmolzen und 8 Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Nach Erstarrenlassen bei 5° wurde der Schmelzpunkt bei 25° gefunden. Der Schmelzpunkt konnte auf diese Weise noch etwas erniedrigt werden, jedoch nie bis auf 12° , dem tiefsten bisher beobachteten Schmelzpunkt.

Auch Hr. Dr. K. Schaum, dem wir wegen seiner eingehenden und erfolgreichen Studien über die verschiedenen Arten der Isomerie unser Material zur Untersuchung zugesandt haben, hat Aehnliches beobachtet: der Schmelzpunkt war nach einstündigem Erhitzen auf 100° bis auf 29° , nach 8-stündigem Erhitzen auf 110° bis auf 25° gesunken. Er schreibt auf Grund seiner Versuche, für die wir ihm auch hiermit bestens danken, dass dieselben entschieden für unsere Ansicht sprechen, dass keine physikalische, sondern sterische Iso-

merie vorliegt; es handelt sich wohl um einen Fall von Gleichgewichtsisomerie mit sehr langsamer Umwandlungsgeschwindigkeit, wobei also nur das hochschmelzende, stabile Isomere, nicht aber das tiefer schmelzende, nicht-stabile Stereoisomere isolirbar ist. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich, wie sie von Cameron¹⁾ bei den Schmelzflüssen des Benzaldoxims (von dem bekanntlich die beiden Stereoisomeren existiren) und von Dunstan und Dymond²⁾, sowie später von Carveth³⁾ beim Acetaldoxim beobachtet und gemäss der Theorie von Duhem behandelt worden sind; im letzteren Falle sind die beiden Isomeren ebenso wenig wie in vorliegendem Falle rein isolirt worden; hier wie dort folgt aber ihre Existenz mit genügender Sicherheit aus dem Verhalten der beiden, als Gemisch reagirenden Substanzen.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten, hochschmelzenden Benzyliden-Paratoluidins vom Schmp. 35° ergab:

$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Ber. C 86.26, H 6.66.

Gef. » 85.97, » 6.84.

Da nach Obigem die niedriger schmelzende Modification ohne Gewichtsänderung aus der hochschmelzenden entsteht, bezw. sich in diese umwandelt, konnte von einer Analyse abgesehen werden.

Ein dem Benzylidenparatoluidin genau entsprechendes Verhalten konnte an keinem der folgenden, noch zu beschreibenden Condensationsproducte beobachtet werden. Nur beim Benzylidenanilin waren Andeutungen dieser Isomerie vorhanden. Das aus reinem, frisch destillirtem Anilin und Benzaldehyd hergestellte Product schmolz zuerst bei 48°, nach dem Erstarren erst bei 54°. Verschiedene Schmelzpunkte dieses Körpers finden sich auch in der Literatur angegeben; derselbe liegt nach Cech⁴⁾ bei 42°, nach Tiemann und Priest⁵⁾ bei 48—49°, nach Beckmann⁶⁾ bei 48° und nach Michaelis⁷⁾ bei 54°. Ebenso finden sich für das Benzylidenparaxylydin zweierlei Angaben; Pflug⁸⁾ fand den Schmelzpunkt der in Blättchen krystallisirenden Base zu 101—102°, während Michaelis⁹⁾ dieselbe in Tafeln vom Schmp. 96° erhalten hat.

Auch die im Folgenden beschriebenen Condensationsproducte, in denen die Natur und Zahl der Substituenten, sowohl im Benzolrest des Aldehydes als auch in dem der Anilbase vielfach variirt wurde, liessen niemals diese Isomerie deutlicher hervortreten; es wurde im Gegentheil stets nur eine einzige Modification beobachtet. Unsere

¹⁾ Journ. of Phys. Chem. 2, 249. ²⁾ Chem. New. 67, 190.

³⁾ Journ. of Phys. Chem. 2 143 und 245.

⁴⁾ Diese Berichte 11, 246 [1878]. ⁵⁾ Diese Berichte 15, 2029 [1882].

⁶⁾ Diese Berichte 23, 3338 [1890]. ⁷⁾ Diese Berichte 24, 750, Anm. 3 [1891].

⁸⁾ Ann. d. Chem. 255, 169.

⁹⁾ Ann. d. Chem. 274, 237.

hierauf bezüglichen Versuche sollen, weil erfolglos, nicht angeführt werden.

Dass Umlagerungsversuche mittels der Chlorwasserstoff-Additionsproducte und deren Zersetzung mit Sodalösung zwar bisweilen zu veränderten Producten, aber nicht zu Isomeren, sondern zu hydratischen Anlagerungsproducten führten, wurde bereits im allgemeinen Theil erwähnt. Derartige Verbindungen von der Formel



bilden sich indess auch nur aus einigen Anilen, vor allem aus Benzyliden-Parachloranilin und Benzyliden-Parabromanilin.

Benzyliden-*p*-Chloranilin, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ (*p*).

Benzaldehyd und *p*-Chloranilin reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur miteinander. Erwärmt man molekulare Mengen beider Substanzen kurze Zeit auf dem Wasserbade und lässt erkalten, so erstarrt das Ganze zu gelblichen Krystallen vom Schmp. $56-58^\circ$, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Anil in schönen weissen Krystallblättchen vom Schmp. 62° liefern. Dasselbe wurde übergeführt in sein Chlorhydrat:



Aus der Lösung des trocknen Anils in wasserfreiem Aether wird durch trocknes Chlorwasserstoffgas das salzsaure Salz als weisser, gallertartiger Niederschlag gefällt, der schwer auszuwaschen ist. Dagegen fällt das salzsaure Salz aus benzolischer Lösung sofort krystallinisch aus. Es wurde rasch filtrirt, mit wenig Ligroin gewaschen und auf dem Thonteller im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd rasch getrocknet. Das Chlorhydrat schmilzt bei 194° unter Zersetzung und spaltet sich an feuchter Luft rasch in Benzaldehyd und salzsaures *p*-Chloranilin. Zum Zwecke der Analyse wurde es anfangs in Wasser gelöst und mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronlauge titirt; dabei trat Emulsion durch Abspaltung von Benzaldehyd, sowie auch von *p*-Chloranilin ein; die erhaltenen Resultate waren infolgedessen ungenau; ebenso wurde durch Titration der wässrigen Lösungen der Chlorhydrate nach Volhard kein genaues Resultat, sondern stets etwa 1 pCt. Chlor zu viel erhalten. Als jedoch die Substanz in absolutem Alkohol gelöst wurde, wodurch die Zersetzung gehemmt, bezw. die Zersetzungsproducte in Lösung erhalten wurden, konnte die Titration mit Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein ausgeführt werden. Für jede Bestimmung wurde stets frisch hergestelltes und rasch bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Chlorhydrat verwendet.

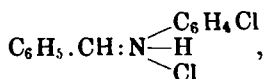
$C_{13}H_{11}NCl_2$. Ber. HCl 14.49. Gef. HCl 14.69, 14.70, 14.86, 14.52.

Aus dem salzsauren Salz schien durch Einwirkung von Soda ein Isomeres zu entstehen, nämlich eine über 100° schmelzende Substanz,

die sich nach dem Erstarren wieder bei 62°, dem Schmelzpunkt des ursprünglichen Anils verflüssigte. Doch ist dieses Product durch Anlagerung von Wasser an das ursprüngliche Anil entstanden und bildet sehr leicht wieder durch Abspalten von Wasser dieses Ausgangsmaterial zurück. Es ist:



Es stellt gemäss dieser Structurformel das einfachste, nach Art des Aldehydammoniaks aus den Componenten (Benzaldehyd und *p*-Chloranilin) additiv gebildete Reactionsproduct dar. Da es sich aus dem Chlorwasserstoffadditionsproduct bildet, wäre diese Synthese am einfachsten zu formuliren, wenn man dem Chlorhydrat nicht die echte Salzformel



sondern die Formel



zuschriebe. Als ein Beweis für diese Auffassung kann jedoch diese rein chemische Reaction natürlich um so weniger angesehen werden, als sich das Salzsäure-Additionsproduct vielmehr als echtes Salz verhält.

Die Darstellung des reinen Benzaldehydparachloranilins ist schwierig, da man wegen seiner leichten Anhydrisirung sehr leicht gewisse Mengen des ursprünglichen Anils zurückerhält, namentlich wenn man in grösseren Mengen arbeitet. Am besten verfährt man folgendermaassen:

0.2 g bis höchstens 0.5 g Benzylidenparachloranilin werden in benzolischer Lösung in das Chlorhydrat verwandelt, Letzteres bei Ausschluss von Feuchtigkeit mit wenig Lignoïn ausgewaschen und dann sofort in eine unter 0° abgekühlte Sodalösung eingetragen. Das so entstandene Product verlor, lufttrocken, im Exsiccator nach 1—2 Stdn. ein Molekül Wasser, und war hierbei wieder in Benzyliden-*p*-Chloranilin übergegangen.

Ber. H₂O 7.71. Gef. H₂O 7.97, 7.88.

Die Abspaltung des Wassers konnte auch dadurch nachgewiesen werden, dass eine grössere Menge des Productes in einem Röhrchen auf 120° erwärmt wurde; durch den sich plötzlich bildenden Wasserdampf wurde die geschmolzene Substanz scheinbar zum Sieden erhitzt und an dem kalten Theil des Röhrchens zeigte sich ein Wasserbeschlag.

Entsprechend der Leichtigkeit, mit der sich das Benzaldehyd-Chloranilin unter Wasserverlust wieder in das ursprüngliche Benzyliden-Chloranilin vom Schmp. 62° zurückverwandelt, zeigt Ersteres

auch nur dann einen annähernd scharfen Schmelzpunkt, wenn man es in das vorher bis nahe auf die Schmelztemperatur gebrachte Bad bringt und dann rasch höher erhitzt. Alsdann schmilzt die Substanz unter lebhaftem Aufsprühen bei etwa 120° ; die auf die gewöhnliche Art erhitzten Producte schmelzen stets unscharf und meist schon kurz über 100° ; nach dem Erstarren schmelzen sie aber sämmtlich scharf bei 62° , wie das ursprüngliche Anil.

Benzyliden-Parabromanilin, $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot Br$, bildet sich beim Erwärmen molekularer Mengen Benzaldehyd und *p*-Bromanilin; es krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 67° .

$C_{13}H_{10}NBr$. Ber. Br 30.77. Gef. Br 30.67.

Das Chlorhydrat wurde unter denselben Bedingungen wie das des Benzylidenparachloranilins gefällt und isolirt. Es schmilzt bei 195° unter Zersetzung. Die Titration in alkoholischer Lösung ergab:

$C_{13}H_{11}NClBr$. Ber. HCl 12.31. Gef. HCl 12.51, 12.58, 12.42.

Die Schmelzpunkte des durch Natriumcarbonatlösung erhaltenen Productes lagen stets höher als 67° , und stiegen bisweilen bis auf 120° , gingen aber nach dem Erstarren stets wieder auf den Schmp. $65-67^{\circ}$ zurück. Es war also hier wohl zuerst Benzaldehyd-*p*-Bromanilin, $C_6H_5 \cdot CH < \begin{smallmatrix} OH \\ NH \cdot C_6H_4 \cdot Br \end{smallmatrix}$ gebildet worden, das sich leicht in Benzyliden-*p*-Bromanilin zurückverwandelte. Da das hydratische Additionsproduct nicht beständiger war als das entsprechende Chlorderivat, wurde es nicht näher untersucht.

2.4.6-Trimethylbenzylidenanilin, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$.

Wie Hantzsch und Lucas fanden, sind die zwei stereomeren Trimethylbenzaldoxime besonders beständig; wir hofften deshalb, das entsprechende Anil vielleicht in zwei Isomeren erhalten zu können; jedoch waren auch hier die Versuche vergeblich.

Trimethylbenzaldehyd reagirt sofort mit Anilin, indem zunächst Emulsion eintritt und schliesslich ein fester weisser Körper sich abscheidet. Derselbe schmilzt bei 56° und erwies sich als Trimethylbenzylidenanilin.

$C_{16}H_{17}N$. Ber. C 86.07, H 7.62.
Gef. » 86.05, » 7.61.

Trimethylbenzaldehyd und Pseudo-Cumidin geben direct ein Condensationsproduct vom Schmp. 82° in Form weisser Krystalle. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung fiel nach kurzer Zeit ein gelbes Chlorhydrat aus, welches sich

erst über 212° zersetzte und mit Sodalösung wieder das ursprüngliche Product regenerirte.

2.4.6-Trimethylbenzyliden-*p*-Chloranilin,
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{CH}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{Cl}.$

Mesitylaldehyd und *p*-Chloranilin liefern beim Erwärmen unter Wasserabspaltung ein Oel, das beim Erkalten erstarrt und aus Alkohol in schönen langen Nadeln vom Schmp. 74° krystallisirt. Das gelbe krystallinische Chlorhydrat zersetzt sich bei 183° und regenerirt mit Sodalösung die ursprüngliche zwischen 72° und 73° schmelzende Substanz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NCl}_2$. B.r. HCl 12.38. Gef. HCl 12.35.

Die folgenden Condensationsproducte zeigten ebenso wenig bemerkenswerthe Eigenschaften und seien daher nur kurz erwähnt.

p-Chlorbenzyliden-Anilin: weisse, schuppenförmige Krystalle vom Schmp. 66°; weisses Chlorhydrat.

p-Chlorbenzyliden-*p*-Chloranilin: gelblich weisse Nadeln vom Schmp. 111°; weisses Chlorhydrat.

o-Chlorbenzyliden-*p*-Chloranilin: weisse Krystalle vom Schmp. 68°; gelbes Chlorhydrat.

m-Nitrobenzyliden-*p*-Chloranilin: gelbliche Krystalle vom Schmp. 81°; gelbliches Chlorhydrat vom Schmp. 185°. Gef. 12.22 pCt. HCl, ber. 12.25 pCt. HCl.

p-Nitrobenzyliden-*p*-Chloranilin: gelbe Nadeln vom Schmp. 128°; gelbes Chlorhydrat.

Benzyliden-*p*-Anisidin: weisse Blättchen vom Schmp. 142°; gelbes Chlorhydrat.

Salicylaldehyd und *p*-Bromanilin: prachtvoll glänzende gelbe Blättchen vom Schmp. 112°; gelbes Chlorhydrat.

Anisaldehyd und *p*-Anisidin: weisse, glänzende Blättchen vom Schmp. 142°; gelbes Chlorhydrat.

***o*-Oxybenzyliden-anilin, $\text{HO}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$.**

Salicylaldehyd und Anilin, in molekularen Mengen auf dem Wasserbade erwärmt, liefern unter Wasserabscheidung ein röthlich-gelbes Oel, das beim Erkalten erstarrt und aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp. 51° erhalten wird. Aus dem gelben Chlorhydrat entsteht mittels Sodalösung wieder das ursprüngliche Anil.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}$. Ber. C 79.19, H 5.58.

Gef. » 79.02, » 5.88.

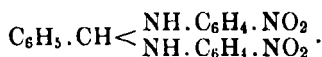
Wie mir nach Einsendung des Manuscriptes an die Redaction der »Berichte« durch Hrn. P. Jacobson freundlichst mitgetheilt wurde,

sind den unsrigen ganz ähnliche Versuche zur Isolirung stereoisomerer Anile auch von dessen einstigem Schüler A. Steinbrenck mit den Condensationsproducten aus Salicylaldehyd angestellt und in dessen Dissertation¹⁾ (Heidelberg 1896) beschrieben worden. Auch Steinbrenck konnte bei den Producten aus Anilin, *o*-Toluidin und *o*-Bromanilin keine Isomerie auffinden.

Benzaldehyd und *p*-Nitranilin ergeben erst nach längerem Erwärmen auf 120° das bei 118° schmelzende Benzylidenparanitranilin $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.NO_2$, aus dessen Chlorhydrat mittels Sodalösung wieder das ursprüngliche Product erhalten wurde.

Das Paranitranilin zeigt aber insofern ein abweichendes Verhalten, als man die doppelte Menge des Benzaldehydes anwenden muss, um möglichst vollständige Einwirkung zu erzielen, wie schon v. Miller und Rohde²⁾ beobachteten; eine Erscheinung, die nach Hanzlik und Bianchi³⁾ auch bei der Condensation von *p*-Nitranilin mit *p*-Toluylaldehyd auftritt. In der That bildet sich hierbei aus 1 Molekül Aldehyd und 2 Molekülen Nitranilin zunächst unter Austritt von 1 Molekül Wasser

Benzyliden-Bis-Paranitranilin,



Das Benzyliden-Bis-Paranitranilin entsteht am besten folgendermassen:

Man löst 2 Mol.-Gew. *p*-Nitranilin in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether, giebt hierzu etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und lässt in verschlossenen Gefässe stehen. Nach einiger Zeit hat sich eine erhebliche Menge von gelben Krystallen gebildet, welche

¹⁾ Anm. Da eine Publication an anderer Stelle nicht beabsichtigt wird, theile ich im Einverständniss mit Hrn. P. Jacobson hier kurz Steinbrenck's Beobachtungen über die Eigenschaften der von ihm dargestellten und in der Literatur noch nicht beschriebenen Anile mit:

o-Oxybenzyliden-*o*-Toluidin, $C_{14}H_{13}ON = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CH_3$. Nadeln aus Petroläther. Schmp.: 47–48°. Bildet mit Jod in Benzollösung ein leicht zersetzliches Jodadditionsproduct, $C_{14}H_{13}ON + J_2$ (feine violette Nadeln), dem sich das Jod nicht wieder glatt entziehen liess.

o-Oxybenzyliden-*o*-Bromanilin, $C_{13}H_{10}ONBr = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4Br$. Gelbe Prismen. Schmp. 85–86°.

Benzyliden-*o*-Phenetidin, $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.OC_2H_5$. Oel. Siedet unter 20 mm Druck unzersetzt bei 215–216°.

o-Oxybenzyliden-*o*-Phenetidin, $C_{15}H_{15}O_2N = HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.OC_2H_5$. Oel. Siedepunkt unter 17 mm Druck: 228–229°.

²⁾ Diese Berichte 25, 2053 [1892]. ³⁾ Diese Berichte 32, 1287 [1899].

rasch filtrirt, mit wenig absolutem Alkohol und wenig trockenem Aether gewaschen werden. Die im Exsiccator getrocknete Substanz schmolz bei 85—86° und lieferte wegen leichter Zersetzlichkeit etwas unscharf stimmende Zahlen, die jedoch nur mit der obigen Formel vereinbar sind.

$C_{19}H_{16}O_4N_4$ Ber. C 62.63, H 4.40.

Gef. » 62.11, » 4.81.

Die reine Base stellt gelbe Krystalle dar, welche bei 85° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, zersetzt sich aber sehr leicht in Benzyliden-*p*-Nitranilin und *p*-Nitranilin. Wird sie z. B. mit Benzol bis zur Lösung gekocht, so krystallisirt beim Erkalten Paranitranilin vom Schmp. 147°, während in der Mutterlauge ausser dieser Base auch noch deren Benzylidenderivat durch Spaltung in Benzaldehyd und *p*-Nitranilin mittels Salzsäure nachgewiesen werden konnte.

Auch beim Kochen mit Wasser wird Benzyliden-Bis-Paranitranilin sehr leicht in seine Componenten gespalten.

Die allmähliche Erhöhung des Schmelzpunktes beim Behandeln mit Lösungsmitteln ist ebenfalls auf die obige Spaltung zurückzuführen; die Base lässt sich ebensowenig umkrystallisiren, wie das analoge Aethyliden-Bis-Nitranilin.

Der Schmelzpunkt des glatt bei 85° geschmolzenen Productes war nach erfolgtem Erstarren stets gestiegen, manchmal bis auf 100°. Diese Erscheinung gab zuerst Anlass zu der irrigen Vermuthung, dass es sich hier um eine Isomerisation handle.

Benzyliden-Bis-Amidothiazol, $C_6H_5 \cdot CH(N_2C_3H_3S)_2$.

Werden 2 Mol.-Gew. Amidothiazol mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd geschüttelt, so bildet sich zunächst eine braunrothe Lösung, die sich nach etwa 10 Minuten zu trüben beginnt; es tritt immer stärkere Emulsion ein, bis nach etwa weiterem, 10 Minuten langem Schütteln das Ganze zu einer festen gelblichen Masse erstarrt, welche durch Waschen mit Aether vollständig weiss wird und unscharf zwischen 108° und 121° unter Bildung eines gelblichen Oeles schmilzt.

Dieses feste Product ist in allen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur überaus schwer löslich; beim Erwärmen und Kochen wird es zwar sehr langsam gelöst, aber stets unter partieller Spaltung in das ölige Gemisch von Benzyliden-Amidothiazol und freiem Amidothiazol. Daher wurde das direct erhaltene, mit Alkohol und Aether gewaschene, weisse Product zur Analyse verwendet.

$C_{13}H_{12}N_4S_2$ Ber. N 19.79, S 22.22.

Gef. » 19.67, » 21.97.

Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt, da die Substanz, obwohl ein Thiazolderivat, doch mit Kaliumchlorat und Salzsäure nicht vollständig zu Schwefelsäure oxydirt wurde.

Das direct erhaltene Product war somit, trotz seines unscharfen Schmelzpunktes, reines Benzylidenbisamidothiazol.

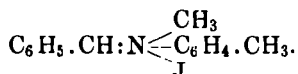
Benzyliden-Bisamidothiazol ist in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, dass bei 17—18° 100 Theile Aether nur 0.2 Theile, 100 Theile Benzol gar nur 0.1 Theil aufnehmen.

Auch das reinste Condensationsproduct schmilzt beim langsamen Erhitzen auf die übliche Art stets unscharf, verflüssigt sich aber rasch, wenn man es im Capillarrohr in ein über 138° erhitztes Bad taucht, sodass der wahre Schmelzpunkt (der zugleich ein Zersetzungspunkt ist) zwischen 138—139° liegen dürfte. Doch wird es schon durch anhaltendes Erwärmen unterhalb dieser Temperatur flüssig, und zwar ohne Gewichtsverlust, was sich zwar beim Erhitzen an der Luft in Folge partieller Zersetzung nicht exact nachweisen liess, wohl aber durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. Das so erhaltene Oel erstarrt beim Erkalten auch beim Impfen mit dem ursprünglichen festen Körper nicht und ist in allen organischen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich. Erst nach etwa 20 Minuten beginnt das Oel Krystalle abzusetzen, ist nach weiteren 15—20 Minuten wieder fest geworden und hierbei glatt in das bei 138° schmelzende, primäre Condensationsproduct übergegangen. Beide Producte verhalten sich chemisch sehr ähnlich; sie liefern z. B. beide mit Essigsäureanhydrid Acetyl-amidothiazol vom Schmp. 203°. Doch reagirt das Oel stets energischer und bisweilen ausschliesslich; so bleibt das feste Product beim Uebergiessen mit Acetylchlorid unverändert, das ölige reagirt rasch unter starker Erhitzung, die sich bis zur Verkohlung steigern kann. Aehnliche Unterschiede ergiebt auch die Behandlung mit Phosphorchloriden. Diese grössere Reactionsfähigkeit des Oeles erklärt sich durch den später folgenden Nachweis, dass es ein Gemisch von Benzyliden-Amidothiazol und freiem Amidothiazol ist, welch' letzteres natürlich viel leichter angegriffen wird als das Benzyliden-Bis-Amidothiazol.

Jodalkylate von Anilen.

Bei den ersten Orientirungsversuchen über die Einwirkung von Jodalkylen auf Anile wurden stets Salze von wechselndem Schmelzpunkt oder Jodgehalt erhalten, gleichviel ob die Reaction in alkoholischer, ätherischer oder benzolischer Lösung vor sich ging. Aus alkoholischer Lösung wurde zwar ein einheitliches Product isolirt, dasselbe erwies sich jedoch als Trimethylphenylammoniumjodid, welches nur durch vorherige Spaltung des Anils in seine Componenten, also aus dem rückgebildeten Anilin entstanden sein konnte. Weitere Versuche zeigten, dass die primären Jodalkylate gegen Wasser überaus empfindlich sind; deshalb wurden erst bei peinlichstem Ausschluss von Wasser die entsprechenden Verbindungen erhalten.

Benzylidenparatoluidin-Jodmethylat,



Aequimolekulare Mengen Jodmethyl und gut getrocknetes Benzylidenparatoluidin werden in einem sofort luftdicht durch Kautschukstopfen zu schliessenden Kölbchen zusammengebracht. Nach einigen Stunden beginnt die Krystallisation, und nach etwa 24 Stdn. ist eine erhebliche Menge des gesuchten Jodmethylats auskrystallisirt. Diese Krystalle wurden rasch auf einen Thonteller gebracht, mit Benzol und Petroläther abgewaschen und im Exsiccator über Aetzkali und Phosphor-pentoxyd getrocknet. Die reine Substanz schmilzt bei 147—148° und gab bei der Titration nach Volhard folgende Jodbestimmungen:

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NJ}$. Ber. J 37.78. Gef. J 37.7, 36.8, 37.5, 37.8.

Durch Wasser, ja schon durch feuchte Luft, wird das Additionsproduct sehr rasch zersetzt, indem sich Benzaldehyd abscheidet. Wurde derselbe mit Wasser abgetrieben, die Reactionsflüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und wieder mit Wasserdampf destillirt, so erwies sich die übergegangene, mit Aether gesammelte Base nicht als das erwartete Methyltoluidin, sondern als reines Toluidin; denn sie gab mit Essigsäureanhydrid sofort reines Acetoluid vom Schmp. 153°, während Acetylmethyltoluid schon bei 83° schmilzt. Auch als eine zweite Probe des Jodmethyl-Additionsproductes mit Salzsäure zersetzt und dann mit Natronlauge und Wasserdampf behandelt wurde, erhielt man wieder ausschliesslich *p*-Toluidin. Auch bei Abänderung der Versuche konnte niemals Monomethylparatoluidin erhalten werden,

das durch Spaltung des Jodmethylats $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_7\text{H}_7 \\ \diagdown \\ \text{J} \end{array}$ hätte

erwartet werden sollen. Da nur *p*-Toluidin entstanden war, so war anzunehmen, dass die Methylgruppe in Form von Methylalkohol abgespalten worden war, welcher im ersten Destillat mit Benzaldehyd gemischt vorhanden sein musste. Da aber unter diesen Umständen Aethylalkohol leichter nachzuweisen ist, so wurden die entsprechenden Versuche angestellt mit dem

Benzylidenparatoluidin-Jodäthylat, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{J} \end{array}$.

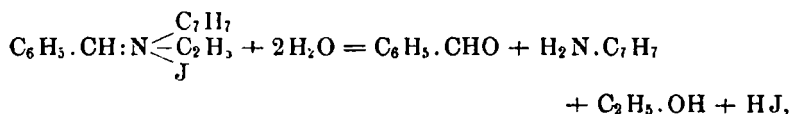
1 Mol.-Gew. völlig trocknes Benzyliden-*p*-toluidin wird in der äquivalenten Menge Jodäthyl gelöst und in einem Kölbchen mit gut schliessendem Gummistopfen stehen gelassen. Nach einigen Tagen beginnen gelbe Nadeln des Additionsproductes in geringer Menge auszukrystallisiren, welche sich durch wochenlanges Stehen vermehren.

Das Product wurde alsdann rasch abgesaugt, mit Benzol und Ligroin gewaschen und dann sofort im Exsiccator aufbewahrt. Es schmilzt bei 170° unter Zersetzung und ist etwas beständiger als das Jodmethylylat; so liessen sich die Krystalle lange im Exsiccator ohne merkliche Zersetzung aufbewahren, da sie hier nur oberflächlich ihren Glanz verloren.

$C_{16}H_{18}NJ$. Ber. C 54.70, H 5.12, J 36.18.

Gef. » 54.41, » 5.43, » 36.19, 35.12.

Dieses Jodäthylat zeigt dieselben Eigenschaften wie das Jodmethylylat. Beim Zusatz von Wasser tritt sofort saure Reaction auf, veranlasst durch die Bildung von jodwasserstoffsäurem *p*-Toluidin; daneben scheidet sich Benzaldehyd ab. Beim Destilliren der mit Natronlauge behandelten Substanz mit Wasserdampf ging Benzylidenparatoluidin über; ebenso lieferte die mit Salzsäure gespaltene Substanz ausser Benzaldehyd nur Paratoluidin, aber kein Aethylparatoluidin. Um den gemäss der Gleichung



gebildeten Aethylalkohol nachzuweisen, wurde das wässrige Destillat des mit Schwefelsäure gekochten Salzes vom grössten Theil des mit-übergegangenen Benzaldehyds durch Filtration befreit, hierauf mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Röthung versetzt und wieder übergetrieben; dieses Destillat gab nach dem Kochen mit Silberoxyd, neben etwas Silberbenzoat, beim Eindampfen Krystalle von Silberacetat. Auch gab der Rückstand sowohl mit concentrirter Schwefelsäure deutlichen Geruch nach Essigsäure, als auch die charakteristische Kakodylreaction. Somit war in der That bei der Spaltung des Benzyliden-*p*-toluidin-Jodäthyls Aethylalkohol entstanden, also auffallender Weise das an Stickstoff gebundene Alkoholradical sehr leicht wieder abgetrennt worden.

Benzylidenanilin und Jodmethyl ergeben in der beschriebenen Weise ziemlich rasch eine gelbe krystallinische Masse, die sich jedoch besonders leicht zersetzt. Durch Natronlauge entstand zum Theil wieder Benzylidenanilin und zum Theil eine schwach grün gefärbte, schmierige Substanz. Letztere gab beim Kochen mit Salzsäure im Destillat Benzaldehyd, beim nachherigen Uebersättigen mit Natron und Destilliren mit Wasserdampf Anilin, also nicht Methylanilin. Hierbei blieb jedoch in erheblicher Menge eine grüne, halbfeste, schwer zu reinigende und daher nicht genauer untersuchte Masse zurück, welche sich in Aether nicht, in Alkohol oder Eisessig theilweise unter Grünfärbung, in Benzol leicht löste und durch Ligroin in

grauen Flocken wieder gefällt wurde. Sie verhielt sich als Base, denn sie wurde durch Salzsäure aufgenommen und durch Ammoniak wieder abgeschieden. Vermuthlich steht sie dem Diamidotriphenylmethan nahe, das sich aus Benzaldehyd und Anilin bilden könnte; damit würde auch stimmen, dass sich eine analoge complicirte Substanz aus *p*-Toluidin nicht bildet, weil hier das zur Triphenylmethanbildung erforderliche Para-Wasserstoffatom durch Methyl ersetzt ist.

Jodäthyl und Benzylidenanilin ergaben in äquivalenten Mengen beim Umschütteln zuerst eine klare Lösung, die nach etwa eintägigem Stehen in verschlossenem Gefässe einige gelbe Krystalle abgeschieden hatte, welche indess so unbeständig waren, dass sie sofort auf dem Thonteller zerflossen. Lässt man die Mischung einige Wochen stehen, so ist sie in eine braune harte Masse verwandelt, welche, pulverisirt und mit Benzol gewaschen, bei 75° schmolz, aber gleich dem Product aus Jodmethyl und Benzylidenanilin kaum gereinigt werden konnte. Sie erzeugt durch Behandeln mit Wasser im Wesentlichen ebenfalls eine Base, die wohl der Triphenylmethanreihe zugehört.

Borodine¹⁾ will aus Benzylidenanilin und Jodäthyl die entsprechende Jodäthylverbindung und sogar das Oxyd der Ammoniumbase erhalten haben. Dies muss jedoch sicher auf einem Irrthum beruhen, da Borodine sein angebliches Additionsproduct mit Thierkohle und Alkohol behandelte, wodurch nach unseren obigen Versuchen unbedingt Zersetzung eingetreten sein musste. Schon Schiff²⁾ kam bei Wiederholung der Experimente Borodine's zu dem Resultat, dass das von Letzterem erhaltene vermeintliche Oxyd ein Gemisch von Anilin und Benzylidenanilin gewesen sei; doch gelang es auch Schiff nicht, die oben beschriebenen Jodalkylate zu erhalten.

Aethylidenbenzylamin und Jodmethyl.

Das aus je 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und Benzylamin gewonnene Aethylidenbenzylamin vom Sdp. 145° reagirt mit verdünntem Jodmethyl äusserst heftig unter partieller Verharzung. In benzolischer Verdünnung bildete sich allmählich ein bräunlichgelbes zähes Oel, das nicht krystallisirte.

Benzylidenäthylamin, analog aus Benzaldehyd und 33-procentiger Aethylaminlösung als Oel vom Sdp. 187—188° gewonnen, ergab mit Jodäthyl weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen das erwartete Additionsproduct.

Aethyljodid und Benzylidenbenzylamin, sowie Benzyljodid und Benzylidenäthylamin reagirten ebensowenig glatt; es konnte daher

¹⁾ Ann. d. Chem. 111, 345.

²⁾ Ann. d. Chem., Suppl. III, 343.

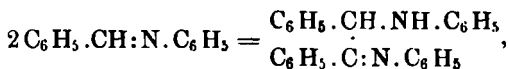
auch nicht entschieden werden, ob die erwarteten Additionsproducte identisch oder isomer sind.

Wegen der unangenehmen Eigenschaften dieser Jodalkylate aus gemischt fett-aromatischen Schiff'schen Basen wurde auf deren weitere Untersuchung verzichtet.

134. Otto Schwab: Ueber die Condensation des Orthooxybenzylidenanilins.

(Eingegangen am 22. März 1901).

W. v. Miller und J. Plöchl haben bekanntlich gezeigt, dass die aus aliphatischen Aldehyden und Aminen entstehenden Anile, also z. B. Aethylidenanilin, $\text{CH}_3\text{.CH:N.C}_6\text{H}_5$, sich ganz ähnlich wie Aldehyde selbst, nicht nur mit Blausäure, Schwefelwasserstoff und Natriumbisulfit vereinigen, sondern sich auch mit ihres Gleichen und auch mit Aldehyden der aliphatischen Reihe sehr leicht analog der Aldolsynthese condensiren; dagegen schienen sich die Condensationsproducte der aromatischen Aldehyde mit Aminen, z. B. das Benzylidenanilin, in dieser Hinsicht vielfach nicht analog den aromatischen Aldehyden selbst zu verhalten, namentlich bei der Benzoïn-Condensation. Denn nach den Versuchen von W. v. Miller und Plöchl¹⁾ wurde aus Benzylidenanilin durch Cyankalium nicht das dem Benzoïn analoge Condensationsproduct erhalten, das nach folgender Reaction erwartet worden war,



sondern ein ziemlich complicirtes Product, auf dessen Bildung und Formel hier nur verwiesen sei²⁾. In Fortsetzung dieser Versuche habe ich, noch auf Veranlassung von Prof. W. v. Miller, die Einwirkung von Salicylaldehyd auf Benzylidenanilin bei Gegenwart von Cyankalium untersucht. Es wurde hierbei constatirt, dass in diesem Falle keine wesentliche Einwirkung stattfand, sondern dass nur geringe Mengen eines gelben krystallisirten Productes isolirt werden konnten, das sich als identisch mit dem später in grösseren Mengen aus Salicylaldehydanilin und Benzaldehyd mittels Cyankalium erhaltenen Product erwies. Die Thatsache, dass Salicylaldehyd und Benzylidenanilin nicht, wohl aber Salicylaldehydanilin und Benzaldehyd reagiren, entspricht der Beobachtung von v. Miller und L. Gerngross³⁾, nach der sich zwar Benzylidenanilin und Cuminaldehyd, aber nicht Cumyliden-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1730 [1896]; 31, 2699 [1898]

²⁾ Diese Berichte 29, 1730 [1896]. ³⁾ Diese Berichte 31, 2702 [1898].