

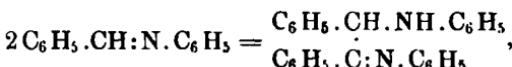
auch nicht entschieden werden, ob die erwarteten Additionsproducte identisch oder isomer sind.

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 Plöchl<sup>1)</sup> wurde aus Benzylidenanilin durch Cyankalium nicht das dem Benzoïn analoge Condensationsproduct erhalten, das nach folgender Reaction erwartet worden war,



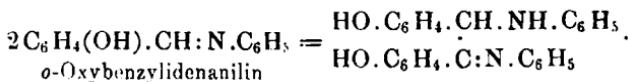
sondern ein ziemlich complicirtes Product, auf dessen Bildung und Formel hier nur verwiesen sei<sup>2)</sup>). In Fortsetzung dieser Versuche habe ich, noch auf Veranlassung von Prof. W. v. Miller, die Einwirkung von Salicylaldehyd auf Benzylidenanilin bei Gegenwart von Cyankalium untersucht. Es wurde hierbei constatirt, dass in diesem Falle keine wesentliche Einwirkung stattfand, sondern dass nur geringe Mengen eines gelben krystallisierten 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. Gerngross<sup>3)</sup>), nach der sich zwar Benzylidenanilin und Cuminaldehyd, aber nicht Cumyliden-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1780 [1896]; 31, 2699 [1898]

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 1730 [1896]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 2702 [1898].

anilin und Benzaldehyd durch Cyankalium condensiren lassen. Während also im letzteren Falle der Benzaldehyd bei der Reaction den Cuminaldehyd verdrängt, wird im ersten Fall der Benzaldehyd durch den Salicylaldehyd ersetzt. Diese Untersuchungen wurden jedoch abgebrochen, da sich keine Resultate von Bedeutung zu ergeben schienen.

Die oben erwähnten, von v. Miller und seinen Schülern dargestellten, complicirten Condensationsproducte wurden meist erst nach anhaltendem Kochen der betreffenden Anilverbindung in verdünnter alkoholischer Lösung mittels Cyankalium erhalten. Die Vermuthung, dass bei Vermeiden des Erhitzens die einfachen Condensationsproducte entstehen würden, bestätigte sich durch nachfolgend beschriebenen Versuch in der That, wenigstens für das Salicyldehydanilin; es gelang so, die erste, aromatische, bimolekulare Schiff'sche Base nach Art der Benzoïn-Reaction zu gewinnen.



Bimolekulares *o*-Oxybenzylidenanilin,



10 g *o*-Oxybenzylidenanilin werden in 30 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4 g Cyankalium in 10 g Wasser unter Schütteln versetzt. Schon nach etwa 30 Minuten scheiden sich aus der roth gewordene Flüssigkeit gelbe Krystalle aus. Man lässt alsdann noch einige Tage stehen, wodurch sich die Krystallisation erheblich vermehrt, saugt dann ab und wäscht mit heissem Wasser gut aus. Der Schmelzpunkt des in hübschen, glänzenden, gelben Krystallen erhaltenen Productes liegt bei 155° und bleibt auch nach mehrmaligem Umkristallisiren aus heissem Alkohol constant. Die Ausbeute betrug ca. 50 pCt. der Theorie.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 79.19, H 5.58, N 7.11.

Gef. » 79.15, » 4.48, » 7.35.

Dass die Substanz bimolekular ist, ergab sich durch Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in benzolischer Lösung.

Substanz in Gramm	Benzol in Gramm	Depression	Molekulargewicht	
			berechnet	gefunden
0.1295	20.490	0.095	395	340
0.3896	18.000	0.320		345