

# 111. Jacob Meyer und Otto Stillich: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf *p*-Nitranilin.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 10. Februar 1902.)

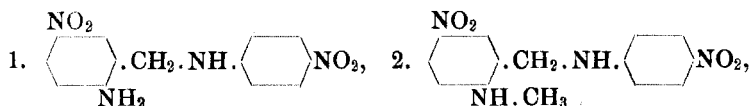
Während *o*-Nitranilin mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung quantitativ Nitroamidobenzylalkohol<sup>1)</sup> bildet, der ein weiteres Molekül Nitranilin unter Bildung von Dinitrodiamidodiphenylmethan aufnimmt, lässt sich beim *p*-Nitranilin die entsprechende Verbindung nicht isoliren; es tritt sogleich die zweite Phase der Reaction ein, indem Körper entstehen, die nach dem Typus des Amidobenzylanilins und des Diamidodiphenylmethans constituirt sind. In beiden Fällen können sich an die entstandenen Basen noch ein oder zwei Moleküle Formaldehyd in Gestalt von Oxymethyl- (resp. Anhydro-) Verbindungen anlagern.

Endlich vollziehen sich z. B. in Eisessig-Schwefelsäure-Lösung, namentlich in der Wärme, gleichzeitig Oxydations- und Reductions-Vorgänge, indem einerseits die Amidobenzylanilinverbindungen in Amidobenzylidenaniline ( $\text{NH} \cdot \text{CH}_2$  in  $\text{N} : \text{CH}$ ), andererseits die  $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ - oder  $\text{CH}_2$  Gruppe in Methyl übergeführt wird. Eine derartige Oxydation ist zuerst in den Höchster Farbwerken beobachtet worden<sup>2)</sup>.

Wir haben hier ein charakteristisches Beispiel, in wie mannigfacher Weise Formaldehyd unter Umständen mit aromatischen Basen zu reagiren vermag.

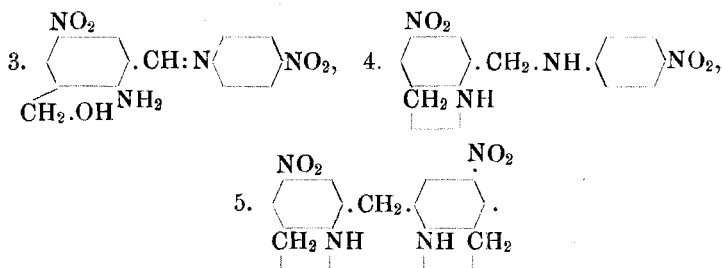
In unserem Falle wurde die Trennung und Reinigung der entstandenen zahlreichen Substanzen durch die geringen Unterschiede in ihren Löslichkeitsverhältnissen erschwert. Wir haben daher bei Weitem nicht alle Reactionsproducte isolirt. Bei den begreiflicher Weise schlechten Ausbeuten wurde von einer erschöpfenden Beweisführung für die Constitution der Verbindungen abgesehen.

Unter der Annahme, dass in Analogie mit den bekannten Fällen<sup>3)</sup> die  $\text{CH}_2$ -Gruppen in Metastellung zur Nitrogruppe eingetreten sind, gelangen wir für die von uns aufgefundenen Verbindungen zu folgenden Formeln:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 250 [1900].    <sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1897 I, 1007.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 2321 [1894]; 33, 250 [1900].



Die Verbindungen 1 und 2 sind dadurch als Abkömmlinge des Amidobenzylanilins charakterisirt, dass sie durch längeres Erhitzen mit starker Mineralsäure unter Bildung von *p*-Nitranilin und polymeren amorphen Producten, offenbar den entsprechenden Anhydroamidobenzylalkoholen, zersetzt werden.

Verbindung 3 ist zu Folge ihrer Zusammensetzung und äusserst leichten Spaltbarkeit selbst durch sehr verdünnte Säuren ein Benzylidenderivat.

Der 4. Körper wurde nur ein Mal erhalten und damals nicht auf seine Zersetzlichkeit mit Säuren untersucht. Auf Grund seiner Aehnlichkeit mit den übrigen Körpern können wir ihm wohl obige Formel zuschreiben.

Verbindung 5 endlich entsteht durch mehrstündiges Erhitzen in concentrirter Salzsäure und stellt das letzte Endproduct der Reaction, ein Diphenylmethanderivat, dar.

#### Experimentelles.

##### 5-Nitro-2-amidobenzyl-*p*-Nitranilin (Formel 1).

Eine Lösung von 97 g *p*-Nitranilin in 315 g Eisessig und 78 g concentrirter Schwefelsäure wurde bei ca. 30° mit 84 g 40-proc. Formaldehydlösung versetzt. Die Mischung wurde 10 Minuten auf dem Wasserbade unter kräftigem Umschütteln erhitzt, bis sie eine Temperatur von ca. 60° angenommen hatte. Die entstandene Lösung kühlte man im Laufe von  $\frac{3}{4}$  Stunden bis auf Zimmertemperatur ab und goss sie in 900 ccm Wasser. Die Flüssigkeit wurde mit festem Aetznatron unter Umschütteln und guter Eiskühlung bis zur alkalischen Reaction versetzt, der Niederschlag  $\frac{1}{2}$  Stunde mit verdünntem Alkali kräftig gekocht, heiss abfiltrirt und in der Kälte mit 600 ccm Aceton digerirt. Nach mehrstündigem Stehen wurde von wenig ungelöst gebliebenem Oxymethylnitroamidobenzylidennitranilin abfiltrirt, das Aceton im Vacuum verdampft und der Rückstand mit 200 ccm Eisessig auf dem Wasserbade erhitzt. Das Nitroamidobenzylnitranilin blieb dabei zum Theil zurück, zum Theil ging es in Lösung, aus der es

durch gasförmige Salzsäure als unbeständiges, salzsaures Salz gefällt wurde. Dieses wurde mit wenig Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt war, ausgewaschen und mit verdünntem Alkali ausgekocht. Beide Fractionen des Rohproductes werden aus Eisessig, dann aus wenig Aceton unter Zusatz von Wasser in der Hitze und schliesslich zur Analyse noch mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt.

Der gelbe, in schiefwinkligen Prismen krystallisirende Körper schmilzt bei 227—228°.

0.2253 g Sbst.: 0.4448 g CO<sub>2</sub>, 0.0865 g H<sub>2</sub>O. — 0.1477 g Sbst.: 24.60 ccm N (15.75°, 743.8 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.82, H 4.17, N 19.45.

Gef. » 53.85, » 4.30, » 19.27.

Er löst sich leicht in Aceton, schwer in Eisessig, Alkohol und Chloroform. Beim Kochen mit 40-proc. Schwefelsäure trat Lösung ein; nach dem Ausfällen mit Kalilauge konnte man leicht im Filtrat durch Ausäthern *p*-Nitranilin nachweisen.

#### Diacetyl-nitro-amidobenzyl-*p*-Nitranilin.

Durch Kochen der Base mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid erhalten, scheidet es sich beim Erkalten aus und schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 210—211°. Es krystallisirt in weissen, unregelmässig verästelten Krystallen.

0.2014 g Sbst.: 0.4037 g CO<sub>2</sub>, 0.0775 g H<sub>2</sub>O. — 0.1543 g Sbst.: 19.83 ccm N (20°, 753.7 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 54.84, H 4.30, N 15.05.

Gef. » 54.43, » 4.31, » 14.85, 14.77.

Der Körper ist leicht löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform.

#### Monoacetyl-nitro-amidobenzyl-*p*-Nitranilin.

3 g der Base wurden mit 12 g Essigsäureanhydrid und ca. 15 Tropfen concentrirter Schwefelsäure 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag wurde zur Entfernung des Diacetylproductes mit Chloroform ausgekocht und aus 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Das Product enthielt dann zwei durch Aceton trennbare Substanzen, von denen die eine bei 242°, die andere bei ca. 280° schmolz. Letztere ging beim Erhitzen mit Wasser anscheinend unter Essigsäure-Abspaltung in die bei 242° schmelzende über, war also vermuthlich das zersetzliche, mit dem obigen isomere Diacetylproduct.

Das Krystallgemisch wurde daher mit Wasser gekocht und mit Eisessig bis zur Lösung versetzt. Wiederholt man diese Behandlung, so erhält man einen aus langen gelben Nadeln bestehenden Körper, der bei 241—242° unter Schwarzwerden und Zersetzung schmilzt.

0.1203 g Sbst.: 0.2417 g CO<sub>2</sub>, 0.0466 g H<sub>2</sub>O. — 0.1056 g Sbst.: 15.60 ccm N (18°, 736.3 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 54.54, H 4.28, N 16.99.

Gef. » 54.80, » 4.33, » 16.79.

#### 5-Nitro-2-methylamidobenzyl-*p*-Nitranilin (Formel 2).

Die salzsaure-essigsäure Mutterlauge von Substanz 1 wird mit wenig absolutem Alkohol vermischt. Auf Zusatz von absolutem Aether fällt obiger Körper aus. Ist die Ausscheidung ölig, so muss noch absoluter Alkohol zugefügt werden. Das richtige Verhältniss zwischen Alkohol und Aether ist vorher mit einem aliquoten Theil auszuprobiren.

Man lässt über Nacht im Eisschrank stehen, befreit den Niederschlag durch längeres Kochen mit verdünntem Alkali von dem sehr fest haftenden Chlor und krystallisirt ihn aus Eisessig, dann aus Aceton um. Er schmilzt bei 243—244°.

0.1555 g Sbst.: 0.3178 g CO<sub>2</sub>, 0.0672 g H<sub>2</sub>O. — 0.1438 g Sbst.: 23 ccm N (17.5°, 738.2 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.63, H 4.60, N 18.54.

Gef. » 55.75, » 4.84, » 18.27.

Die nämliche Zusammensetzung hatten die Analysen ergeben, welche mit einem noch Spuren von Chlor enthaltenden Product angestellt wurden.

Der Körper löst sich leicht in Aceton, schwer in Eisessig, sehr wenig in Essigester, Methyl- und Aethyl-Alkohol; er ist unlöslich in Benzol und Aether.

Das Methylamidonitrobenzylnitranilin wird durch einstündiges Kochen mit 40-procentiger Schwefelsäure nur zum Theil gespalten. Zum Nachweis des *p*-Nitranilins wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Rückstand stellte ein lockeres Additionsproduct von unverändertem Ausgangsmaterial und *p*-Nitranilin dar. Als er in wenig Wasser gelöst und mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, schied sich Ersteres aus, während *p*-Nitranilin durch Ausäthern der alkalisch gemachten Lösung gewonnen wurde.

In obiger Formel ist entsprechend der Auffassung von O. Fischer<sup>1)</sup> über die Reaction zwischen *o*-Phenylendiamin und Formaldehyd das Methyl als an der Amidogruppe haftend angenommen. Dass es in den Kern eingetreten sein könnte, dünkt uns weniger wahrscheinlich. Jedenfalls scheint das unten beschriebene Diacetylproduct keinen reactionsfähigen Imidwasserstoff mehr zu enthalten, da es beim Erhitzen mit Natrium in Toluollösung keinen Wasserstoff entwickelte und sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2712 [1892].

unverändert wieder ausschied. Andererseits gelang es nicht, aus dem Nitroamidobenzyl-nitranilin durch Methylierung den vorliegenden Körper zu erhalten. Entweder konnte keine Einwirkung des Jodmethyls erzielt werden, oder es erfolgte bei höherer Temperatur (150°) Spaltung, trotz der Gegenwart von Soda, indem Dimethylnitranilin auftrat.

**Diacetyl-methylamido-nitro-benzyl-*p*-Nitranilin.**

Es entsteht beim einstündigen Kochen der Base mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid. Es wird durch absoluten Alkohol ausgefällt und aus Essigester umkrystallisirt. Prismenförmige, schiefabgeschnittene Nadeln, welche bei 216—218° schmelzen und löslich sind in kaltem Chloroform, Eisessig, ferner in heissem Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether, Ligroïn, Petroläther.

0.1765 g Sbst.: 0.3608 g CO<sub>2</sub>, 0.0730 g H<sub>2</sub>O. — 0.1350 g Sbst.: 17 ccm N (20°, 760.1 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 55.96, H 4.66, N 14.51.

Gef. » 55.76, » 4.63, » 14.67.

**5-Nitro-3-methylol-2-amidobenzyliden-*p*-Nitranilin**  
(Formel 3).

Diesen Körper erhält man, wenn man bei der unter 1. beschriebenen Darstellungsweise das Reaktionsgemisch nach dem Eingiessen in 900 ccm Wasser mit festem Aetznatron alkalisch macht, ohne dabei zu kühlen. Die Flüssigkeit wurde einige Zeit gekocht, der Niederschlag warm abfiltrirt und mit 600 ccm Aceton digerirt. Das zurückbleibende Pulver wurde mit Wasser ausgewaschen und im Extractionsapparat mit Aceton ausgezogen. Die aus der Lösung erhaltene krystallinische Masse fiel aus Alkohol in gelben, rechteckigen Prismen aus, die bei raschem Erhitzen bei 207—208° unter Wasserabspaltung schmelzen.

0.2176 g Sbst.: 0.4237 g CO<sub>2</sub>, 0.0737 g H<sub>2</sub>O. — 0.2280 g Sbst.: 35.8 ccm N (23.5°, 741 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 52.83, H 4.40, N 17.61.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>. Ber. » 53.13, » 3.80, » 17.72.

Gef. » 53.11, » 3.79, » 17.62.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger in Aceton lieferte nur annähernde Werthe (gef. 251, 236; ber. 316).

Die Verbindung ist leicht löslich in Nitrobenzol und Anilin, so gut wie unlöslich in Chloroform, Benzol, Aether und Ligroïn. In verdünnten Säuren löst sie sich leicht, indem sich zuerst die Anhydroverbindung bildet. Während die vorher beschriebenen Benzylaniline sich erst durch starke (ca. 40-proc.) Schwefelsäure spalten lassen, genügt bei diesem Benzylidenderivat bereits eine sehr verdünnte Säure. Bald nach der Lösung in 8-procentiger Schwefelsäure beginnt die Ausscheidung des einen Spaltungsproductes, während aus der Lösung

das *p*-Nitrilanilin isolirt werden kann. Ersteres ist, wie alle einfacheren Anhydroamidobenzylalkohole, ein amorpher, polymerisirter Körper. Eine Aldehydgruppe liess sich in ihm weder durch Hydroxylamin oder Phenylhydrazin, noch durch Oxydation mit Permanganat nachweisen, da sich keine krystallinischen Reactionsproducte fassen liessen.

**Monoacetylderivat des Methylol-nitro-amido-benzyliden-*p*-Nitrilanilins.**

1 g Substanz wurde mit 3 g Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{2}$  Stunde zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte das Ganze zu einer hellgelben Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die weissen Nadeln schmelzen bei 223—225° unter Zersetzung.

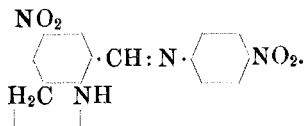
0.1557 g Sbst.: 0.3058 g CO<sub>2</sub>, 0.0540 g H<sub>2</sub>O. — 0.1666 g Sbst.: 22.9 ccm N (23°, 745.8 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.63, H 3.91, N 15.64.

Gef. » 53.57, » 3.89, » 15.55.

Es ist auffallend, dass nur eine Acetylgruppe aufgenommen wird. Ob diese in die Amidogruppe oder in den Alkoholrest eingetreten ist, bleibt unentschieden.

**5-Nitro-3.2-methylenimidobenzyliden-*p*-Nitrilanilin,**



Dieses Anhydroderivat des Methylolnitroamidobenzylidennitrilanilins wird durch Kochen mit Eisessig gewonnen. Man krystallisirt es aus Aceton um, wobei man die Lösung einengt, bis sich eine voluminöse, hellgelbe Masse auszuschcheiden beginnt, die sich bei mehrstündigem Stehen in schwere goldgelbe Tafeln verwandelt. Schmp. 243—246° unter Dunkelfärbung und beginnender Zersetzung.

0.1679 g Sbst.: 0.3468 g CO<sub>2</sub>, 0.0518 g H<sub>2</sub>O. — 0.1878 g Sbst.: 30.40 ccm N (18.25°, 743.1 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 56.37, H 3.36, N 18.79.

Gef. » 56.34, » 3.45, » 18.55.

Man muss sehr langsam verbrennen, um bei der Stickstoff-Bestimmung nicht zu niedrige Werthe zu erhalten.

Der Körper reagirt mit Essigsäureanhydrid selbst bei längerem Kochen nicht mehr.

**5-Nitro-3.2-methylenimidobenzyl-*p*-Nitrilanilin (Formel 4)**

Wir erhielten es, allerdings nur einmal, bei Anwendung grösserer Mengen Schwefelsäure nach folgendem Verfahren:

Ein Gemisch von 32 g *p*-Nitränilin, 105 g Eisessig und 53 g concentrirter Schwefelsäure wurde mit 28 g wässrigem, 40-procentigem Formaldehyd allmählich versetzt. Man erwärmt unter kräftigem Umschütteln auf dem Wasserbade bis auf 40°, sodass vollkommene Lösung eintrat. Nach eintägigem Stehen wurde in Wasser gegossen, mit Alkali gefällt und der Niederschlag nach dem Absaugen mit Aceton digerirt. Zurück bleibt dabei das Methylolnitroamidobenzylidennitränilin. Nach Eindampfen der Acetonlösung wurde der Rückstand in wenig Eisessig auf dem Wasserbade gelöst und nach zwei-tägigem Stehen die ausgefallenen Krystalle filtrirt. Nach dem Auskochen mit Wasser wurden diese zwei Mal aus Eisessig umkrystallisirt.

Der Körper fiel in Nadeln, die zu Bündeln vereinigt sind, aus und schmolz bei 219—222°.

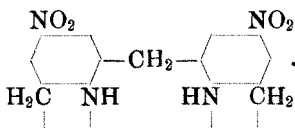
0.1445 g Stbst.: 0.2955 g CO<sub>2</sub>, 0.0520 g H<sub>2</sub>O. — 0.1561 g Stbst.: 26.1 ccm N (21°, 743.2 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 56.00, H 4.00, N 18.69.

Gef. » 55.78, » 4.03, » 18.98.

Sein Molekulargewicht, in Aceton bestimmt, ergab 278 (ber. 300).

#### 5.5'-Dinitro-3.2.3'.2'-bismethylenimido-diphenylmethan.



138 g *p*-Nitränilin wurden mit 1200 ccm concentrirter Salzsäure und 120 g wässriger, 40-procentiger Formaldehydlösung 5 Stunden auf dem siedenden Wasserbade unter Einleiten von gasförmiger Salzsäure erhitzt. Es trat vollkommene Lösung ein. Die Flüssigkeit wurde am anderen Tage in viel Wasser gegossen, alkalisch gemacht und der entstandene Niederschlag mit Aceton digerirt. Das zurückbleibende gelbe Pulver wurde aus Aceton unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Die Löslichkeit in Aceton ist sehr gering, und die erhaltene Lösung muss stark eingeengt werden.

Für die Analyse krystallisirte man noch aus Eisessig um und erhielt grosse Büschel von Nadeln, welche bei 250—251° schmolzen.

0.1695 g Stbst.: 0.3586 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O. — 0.1781 g Stbst.: 27.9 ccm N (22°, 740.4 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 57.69, H 3.85, N 17.95.

Gef. » 57.71, » 3.95, » 17.66.

0.1914 g Stbst.: 0.4049 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 57.71, H 4.02.

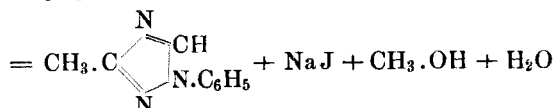
Die Molekulargewichts-Bestimmung nach Landsberger wurde mehrere Male in Chloroform ausgeführt und ergab schwankende Werthe, im Mittel 290 (ber. 312).

Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetyl-derivat, das in Folge seiner Unlöslichkeit nicht gereinigt werden konnte.

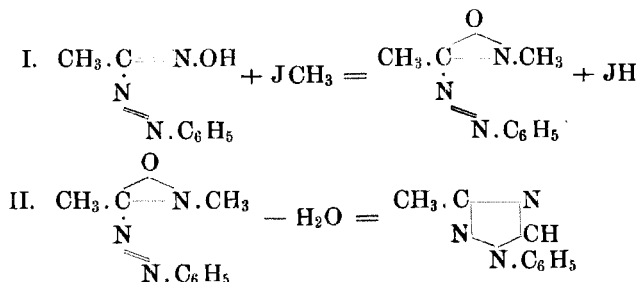
## 112. Eug. Bamberger und Johannes Frei: Ueber Alkylierung von Phenylazoacetaldoxim.

(Eingegangen am 10. Februar 1902.)

Das kürzlich von Bamberger und Grob beschriebene, orange gefärbte Phenylazoacetaldoxim<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N.OH} \\ \text{N:N.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , verwandelt sich unter der Einwirkung von Jodmethyl und Natriummethylat in eine farblose Base von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ , welche sich mit dem von Andreocci aus Phenylmethylpyrazolon und Schwefelphosphor dargestellten 1-Phenyl-3-Methyltriazol identisch erwiesen hat. Die von uns beobachtete Bildungsweise der cyclischen Base

$$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N.OH}) \cdot \text{N:N.C}_6\text{H}_5 + \text{JCH}_3 + \text{NaOCH}_3$$


klärte sich auf, sobald die Aetherificirung des Phenylazoacetaldoxims unter Ausschluss von Natriummethylat vorgenommen wurde. Als wir uns nämlich zur Lösung dieser Aufgabe des Diazomethans oder aber des reinen Phenylazoacetaldoximinatriums bedienten (dasselbe kam in benzolischer Suspension mit Jodmethyl in Reaction), entstand ein schönkrystallisirtes Methylderivat, welches bei der Behandlung mit Natriummethylat mit Leichtigkeit im Sinne der Gleichung II:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 70 [1902].