

tiv grosse Stabilität zeigen, so ist dies offenbar dem Umstand zu verdanken, dass hier die Umlagerung grössere Veränderungen im Molekül erfordert als bei der einfachen Tautomerie



150. V. Fussgänger: Ueber einige α -Naphtylaminderivate.

(Eingegangen am 25. Februar 1902.)

Dimethyl- α -Naphtylaminsulfosäure, $C_{10}H_6[N(CH_3)_2].SO_3H$.

In einer Abhandlung: »Zur Kenntniss des Dimethyl- und Diäthyl- α -Naphtylamins« beschrieben P. Friedländer und P. Welmanns (diese Ber. 21, 3123 [1888]) die Darstellung einer Monosulfosäure des Dimethyl- α -Naphtylamins durch gelindes Erwärmen der Base mit rauchender Schwefelsäure oder beim Erhitzen derselben mit concentrirter Schwefelsäure auf 150°.

Es ist hierbei nicht erwähnt, welche Constitution dieser Dimethyl- α -Naphtylaminsulfosäure zukommt. Ausserdem entstehen bei dieser Sulfonirung nicht eine, sondern zwei isomere Sulfosäuren, die sich vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht von einander trennen lassen.

Wenn man nämlich die sulfonirte Masse in kaltes Wasser giesst, so scheidet sich eine schwer lösliche Dimethyl- α -Naphtylaminsulfosäure sofort krystallinisch aus, während eine leichtlösliche Sulfosäure in der Mutterlauge gelöst bleibt und daraus erst mit concentrirter Natronlauge oder durch Auskalken isolirt werden kann. Die in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Dimethyl- α -Naphtylaminmonosulfosäure hat für meine Arbeit Interesse und soll nun Gegenstand weiterer Betrachtungen sein.

Zur Darstellung wurden 50 g durch frische Destillation gereinigtes Dimethyl- α -Naphtylamin, Sdp. 266°, und 200 g conc. Schwefelsäure (ca. 95 pCt.) im Oelbade so lange auf 130° erhitzt, bis aus einer herausgenommenen Probe beim Zusatz von Wasser und Natronlauge oder Soda kein unverändertes Dimethyl- α -Naphtylamin mehr als Trübung ausgeschieden wird. Reactionsdauer ca. 8 Stunden. Die ganze Masse wurde nun in ca. 1 L Eiswasser gegossen, die ausgeschiedene Sulfosäure abfiltrirt, in verdünnter Natronlauge gelöst, zur Reinigung mit Thierkohle gekocht, mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und aus kochendem Wasser die freie Dimethyl- α -Naphtylaminsulfosäure umkrystallisirt.

Die Analysen der bei 90° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

0.2352 g Sbst.: 0.4600 g CO₂, 0.1240 g H₂O. — 0.1804 g Sbst.: 9 ccm N (19°, 728 mm). — 0.2033 g Sbst.: 0.1843 g BaSO₄.

C₁₀H₆[N(CH₃)₂]SO₃H. Ber. C 57.37, H 5.18, N 5.57, S 12.75.

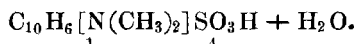
C₁₀H₆[N(CH₃)₂]SO₃H + H₂O. » » 53.53, » 5.58, » 5.20, » 11.89.

Gef. » 53.33, » 5.85, » 5.48, » 12.46.

Diese Dimethyl- α -Naphthylaminsulfosäure krystallisirt also mit einem Mol. Krystallwasser in farblosen, glänzenden, vierseitigen Blättchen; in kochendem Wasser gelöst, zeigt sie schöne, grüne Fluorescenz. Sie ist in Alkohol sehr wenig, in Aether fast unlöslich.

Um die Constitution dieser Dimethyl- α -Naphthylaminsulfosäure festzustellen, ging ich von den bekannten α -Naphthylaminsulfosäuren aus, versuchte sie auf verschiedene Weise zu alkyliren und dann die Identität einer derselben mit der beschriebenen festzustellen.

Dimethyl-1-naphthylamin-4-sulfosäure,



Die Vermuthung, dass bei der Sulfonirung des Dimethyl- α -Naphthylamins die Sulfogruppe in die *p*-Stellung zur alkylirten Amidogruppe gehen könnte, veranlasste mich, mit der Naphtionsäure (Naphthylaminsulfosäure-1.4) Alkyilirungsversuche vorzunehmen.

Die Alkyilirung bereitete anfangs Schwierigkeiten, denn sie musste unter Druck vorgenommen werden, und bei etwas zu hoch gewählter Reactionstemperatur wurde die Sulfogruppe leicht vom Naphtalinkern abgespalten. So erhielt ich beim Erhitzen von Naphtionsäure mit Methylalkohol und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf ca. 170° eine dicke, ölige Flüssigkeit von petroleumähnlichem Geruch, die ich als Dimethyl- α -Naphthylamin erkannte, und daneben liess sich leicht freie Schwefelsäure nachweisen.

Gute Resultate erzielte ich erst durch Einwirkung von Jodmethyl, Methylalkohol und der zur Bindung des Jods und der Sulfogruppe erforderlichen Menge Natronhydrat auf Naphtionsäure bei einer Temperatur von etwas über 100°. 12.3 g reine Naphtionsäure wurden mit 40 ccm Methylalkohol, 17 g Jodmethyl und 12 ccm Natronlauge (30-proc.) in einem zugeschmolzenen Bombenrohr während 6—8 Stunden auf ca. 100—110° erhitzt. Nach dem Erkalten war die Glasröhre mit rosettenartig aneinander gelagerten, kleinen Krystallnadeln angefüllt. Beim Abdampfen des Alkohols im Wasserbade blieb eine Krystallmasse zurück, die, in verdünnter Natronlauge gelöst, gereinigt und mit verdünnter Salzsäure als weisser Krystallbrei ausgefällt wurde. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhielt ich schön ausgebildete, quadratische Prismen, die ich bei 90° trocknete und dann analysirte.

0.2015 g Sbst.: 0.3943 g CO₂, 0.1033 g H₂O. — 0.4004 g Sbst.: 18.4 ccm N (13°, 730 mm). — 0.2824 g Sbst.: bei 130° getrocknet: 0.0181 g H₂O.

C₁₀H₆[N(CH₃)₂]SO₃H. Ber. C 57.37, H 5.18, N 5.57.

C₁₀H₆[N(CH₃)₂]SO₃H + H₂O. » » 53.53, » 5.58, » 5.20, H₂O 6.69.

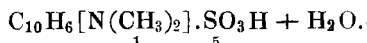
Gef. » 53.36, » 5.69, » 5.21, » 6.40.

Somit erhielt ich beim Methylieren der Naphtionsäure die Dimethyl-1-naphtylamin-4-sulfosäure, die mit einem Mol. Krystallwasser krystallisiert, in Alkohol und Aether sehr schwer, in kochendem Wasser leicht löslich ist. In concentrirter Salzsäure löst sie sich leicht auf, wahrscheinlich unter Bildung eines salzsauren Salzes, das beim Verdünnen mit Wasser wieder dissociirt.

Beim Schmelzen mit Kalium entweicht Dimethylamin und entsteht wahrscheinlich 1.4-Dioxynaphtalin.

Diazotirte Amine, mit Dimethylnaphtionsäure gekuppelt, geben ähnliche Farbstoffe wie Naphtionsäure, doch geht die Kuppelung langsamer vor sich.

Dimethyl-1-naphtylamin-5-sulfosäure,



Mit der zur Methylierung der Naphtionsäure ausgearbeiteten Vorschrift versuchte ich, auch die 1.5-Naphtylaminsulfosäure (Laurent) zu alkylieren, und erhielt daraus die Dimethyl-1-naphtylamin-5-sulfosäure, die aus kochendem Wasser in farblosen, schillernden, quadratischen Blättchen krystallisierte, und zwar auch mit einem Mol. Krystallwasser.

0.1152 g Sbst.: 0.2250 g CO₂, 0.0571 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 8.6 ccm N (20°, 730 mm).

C₁₀H₆[N(CH₃)₂]SO₃H + H₂O. Ber. C 53.53, H 5.58, N 5.20.

Gef. » 53.25, » 5.50, » 5.44.

Sie löst sich in concentrirter Salzsäure leicht auf, wobei sich wohl das salzsaure Salz, C₁₀H₆ < $\begin{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl} (1) \\ \text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ (5), bildet, das jedoch durch den stark sauren Charakter der SO₃H-Gruppe beim Verdünnen mit Wasser wieder dissociirt wird. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich, lässt sich aber mit concentrirter Natronlauge abscheiden.

Die Dimethyl-1-naphtylamin-5-sulfosäure zeigt in Lösungen ebenfalls grüne Fluorescenz und erweist sich in allen ihren Eigenschaften als vollkommen identisch mit der aus Dimethyl- α -naphtylamin und Schwefelsäure (s. oben) dargestellten Dimethyl- α -naphtylamin-sulfosäure, wodurch deren Constitutionsbeweis geliefert ist. Eine Bestätigung dieser Identität beruht auch auf der Bildung ein und desselben Dimethyl-1-amido-5-naphtols aus beiden Säuren durch die Kalischmelze (s. unten).

Die Methode der Methylierung der Naphtylaminsulfosäure L. hat gegenüber der Sulfonirung des Dimethyl- α -naphtylamins den Vortheil der mehr als dreimal so grossen Ausbeute. Ich erhielt ca. 95 pCt. von der angewandten Naphtylaminsulfosäure.

Dimethyl-1-amido-5-naphtol, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{N(CH}_3)_2 \text{ (1)} \\ \text{OH} \text{ (5)} \end{matrix}$.

Aus der Dimethyl-1-naphtylamin-5-sulfosäure erhielt ich durch die Kalischmelze das Dimethyl-1-amido-5-naphtol, das aus verdünntem Alkohol in hexagonalen, durchsichtigen Blättchen, aus Schwefelkohlenstoff mit Ligroin versetzt, in keulenförmigen, farblosen Krystallen erhalten wurde. Wird die freie Base, in wenig Natronlauge gelöst, in eine Mischung von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser gegossen, so scheidet sich das salzsaure Salz des Dimethyl-1-amido-5-naphtols in farblosen, hexagonalen Täfelchen aus.

0.3542 g Sbst.: 0.8365 g CO_2 , 0.2057 g H_2O . — 0.4499 g Sbst.: 25.4 ccn N (14°, 732 mm).

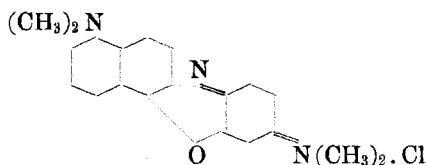
$C_{10}H_6(OH).N(CH_3)_2.HCl$. Ber. C 64.57, H 6.28, N 6.28.

Gef. » 64.41, » 6.45, » 6.39.

Die freie Base ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkalien, Säuren, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, schwerer löslich in Benzol, Ligroin oder Aether. Schmp. 110°.

Das aus dem sulfonirten Dimethyl- α -naphtylamin von der Actiengesellschaft für chem. Ind. Basel (D. R.-P. No. 50142) erhaltene Dimethyl- α -amidonaphtol stimmt mit obigem in jeder Hinsicht überein, sodass diese beiden als identisch zu betrachten sind.

Das Dimethyl-1-amido-5-naphtol giebt mit *p*-Nitrosodimethylanilin, in Essigsäure gelöst, einen schönen, grünlich-blauen Farbstoff, wahrscheinlich von folgender Constitution:

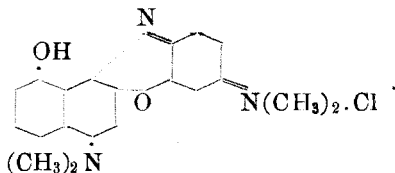


Tetramethyl-diamido-naphto-phenoazoniumchlorid.

Dieser Farbstoff ist grünlich-blau, mit concentrirter Schwefelsäure violet, beim Verdünnen blaugrün. Vermöge der zwei alkylirten Amidogruppen ist er stark basisch und in Wasser leicht löslich. Auf tanningebeizter und mit Brechweinstein fixirter Baumwolle färbt er rein indigoblau.

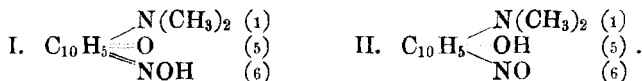
Der aus Nitrosodiäthylanilin auf gleiche Weise dargestellte Farbstoff färbt in etwas grünstichigerer Nuance.

Wenn man Dimethyl-1-amido-5-naphtol mit *p*-Nitrosodimethyl-*m*-amidophenol condensirt, so erhält man einen rein blauen Farbstoff, der mit concentrirter Schwefelsäure gelbroth und beim Verdünnen wieder blau wird. Wahrscheinlich greift hierbei die Nitrosogruppe in die Parastellung zur alkylirten Amidogruppe ein, und es entsteht folgender Farbstoff:



Dieser Farbstoff würde sich von dem dimethylirten Nilblau, das unter dem Namen Neumethylenblau G G in den Handel kommt, und aus Dimethyl- α -naphthylamin und Nitrosodimethyl-*m*-amidophenol erhalten werden kann, durch den Gehalt einer Hydroxylgruppe unterscheiden.

Dimethyl-1-amido-5.6-naphtochinonoxim (I) oder 6-Nitroso-dimethyl-1-amido-5-naphtol (II),



Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyl-1-amido-5-naphtol in verdünnter, salzsaurer Lösung, bildet sich zunächst ein gelber Körper, die Flüssigkeit schäumt stark und wird graubraun. Beim Neutralisiren mit Sodalösung scheidet sich ein in Wasser fast unlöslicher Niederschlag ab, aus dem beim Versetzen mit Natronlauge Dimethylamin entweicht. Darnach kann man vermuthen, dass ein Theil der Substanz in das 4-Nitroso-1-Dimethylamido-5-naphtol übergeht, das sich ähnlich dem, von P. Friedländer und P. Welmans (diese Bericht 21, 3125) aus Dimethyl- α -naphthylamin mit salpetriger Säure erhaltenen 4-Nitroso-1-Dimethyl- α -naphthylamin verhält, das sich leicht unter Abspaltung von Dimethylamin in α -Nitroso- α -naphtol zerlegt und das starke Schäumen bedingt. Weitaus bessere Resultate erhielt ich bei Anwendung von Eisessig zur Nitrosirung. 22.3 g salzsaures Dimethyl-1-amido-5-naphtol wurden mit 100 cm Eisessig zu einem Brei angerührt und unter Kühlung langsam 26 cm Natriumnitritlösung (290 g i. L.) zugefügt. Die entstehende Nitrosoverbindung löst sich mit gelber Farbe in Eisessig auf. Die Lösung, in Wasser gegossen und mit Sodalösung neutralisirt, scheidet einen gelbbraunen Körper aus, der mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Bei wiederholter Extraction mit Aether geht der grösste Theil

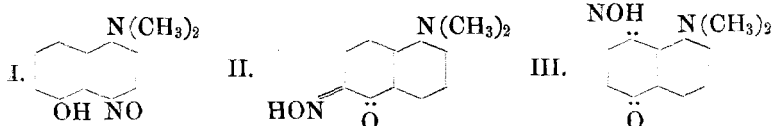
der getrockneten Substanz mit gelber Farbe in Lösung und krystallisirt daraus in langen, gelben, spitzen Nadeln, die im Vacuum getrocknet, zur Analyse benutzt wurden.

0.1238 g Sbst.: 0.3022 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.2312 g Sbst.: 26.6 ccm N (16°, 742 mm).

C₁₀H₅[N(CH₃)₂](N.OH)(O). Ber. C 66.67, H 5.56, N 12.96.

Gef. » 66.57, » 5.67, » 13.04.

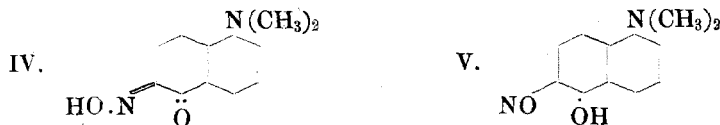
Den Analysen nach zu urtheilen, könnte dem Körper eine der drei nachstehenden Formeln zukommen:



Die Formel I ist unwahrscheinlich, da der krystallisirte Körper beständig ist und auch, mit Natronlauge behandelt, kein Dimethylamin abscheidet, wie dies bei dem 4-Nitroso-1-dimethylamin der Fall ist. Jedoch könnte vielleicht in dem in Aether unlöslichen Theil ein Körper der Formel I vorliegen, da aus diesem beim Digeriren mit Natronlauge leicht Dimethylamin entweicht.

Die Formel II hat die meiste Wahrscheinlichkeit für sich, denn der Körper ist beständig, und was von besonderer Wichtigkeit ist: er lässt sich mit Aminen und Amidophenolen leicht zu Chinonimidfarbstoffen condensiren, die auf eine Ortho-Stellung der Chinongruppe schliessen lassen. Aus demselben Grunde ist die Formel III hin-fällig.

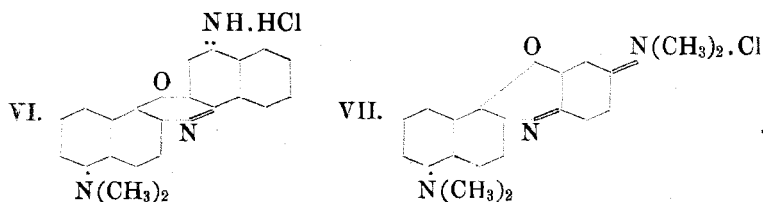
Somit kann man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass vor-liegende Substanz das Dimethyl-1-amido-5.6-naphtochinonoxim (IV), oder, als tautomere Nitrosoverbindung betrachtet, das 6-Nitroso-1-di-methylamido-5-naphtol (V) vorstellt:



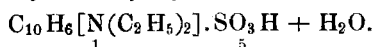
Der Körper ist in Wasser schwer löslich, in verdünnten Säuren, Alkalien, Alkohol und Aether leicht löslich, und krystallisirt aus Aether in langen, gelben Nadeln.

Mit α-Naphtylamin und Eisessig erhitzt, entsteht ein violetter Farbstoff, der in concentrirter Schwefelsäure mit blavioletter und beim Verdünnen mit Wasser mit rothvioletter Farbe löslich ist und dem wohl die Constitutionsformel VI (Dimethyldiamido-dinaphtoxazim) zukommen dürfte. Am interessantesten ist der Farbstoff aus Di-methyl-*m*-amidophenol, der identisch ist mit dem aus Dimethyl-

1-amido-5-naphtol und *p*-Nitrosodimethylanilin erhaltenen Tetramethyldiamido-naphtophenoxazoniumchlorid (VII; S. 979).



Diäthyl-1-naphtylamin-5-sulfosäure,



Analog der Methylirung der Naphtylaminsulfosäure-1.5, führte ich auch die Aethylirung mit Jodäthyl aus.

8 g Naphtylaminsulfosäure L, 8.7 ccm Natronlauge von 30 pCt., 13 g Aethyljodid und 30 ccm Alkohol wurden im Einschmelzrohr zuerst 6 Stunden bei 90° und dann 6 Stunden bei 115° erhitzt, da aber das Jodäthyl anscheinend noch nicht reagirt hatte, wurde noch 2 Stunden auf 130° erhitzt. In gleicher Weise wie bei der Methylverbindung wurde zur Trockne eingedampft, mit Salzsäure versetzt, die anskrystallisirte Masse gereinigt, umkrystallisirt und bei 90° getrocknet.

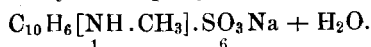
0.2120 g Sbst.: 0.4376 g CO₂, 0.1186 g H₂O. — 0.1195 g Sbst.: 5.4 ccm N (20°, 728 mm). — 0.2410 g Sbst.: 0.1850 g BaSO₄. — 0.2859 g Sbst.: 0.2227 g BaSO₄.

C₁₀H₆[N(C₂H₅)₂SO₃H + H₂O. Ber. C 56.56, H 6.39, N 4.71, S 10.77.

Gef. » 56.29, » 6.21, » 4.94, » 10.54, 10.69.

Die Diäthyl-1-naphtylamin-5-sulfosäure krystallisirt also ebenfalls mit einem Mol. Krystallwasser, und zwar in farblosen, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Sie ist löslich in concentrirter Salzsäure, verdünnten Alkalien, Alkohol, unlöslich in Aether.

Monomethyl-1-naphtylamin-6-sulfosäure,

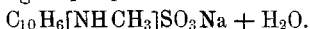


Bei der Methylirung der 1.6-Naphtylaminsulfosäure (Cleve) mit Jodmethyl erhielt ich ein Reactionsproduct, das zum Unterschied von den vorhergehenden sowohl in verdünnten Säuren, wie auch in verdünnten Alkalien leicht löslich ist.

Eine Abscheidung gelang durch concentrirte Natronlauge in Form eines voluminösen Niederschlags, der filtrirt und mit concentrirter Natronlauge gut gewaschen wurde, um das Jodnatrium zu entfernen. Die getrocknete Masse wurde mit Alkohol gekocht, die überschüssige Natronlauge durch Einleiten von Kohlensäuregas als Natriumcarbonat gefällt und abfiltrirt. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich

beim Stehen Krystalldrusen aus, die durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt wurden.

0.1223 g Sbst.: 0.2133 g CO₂, 0.0493 g H₂O. — 0.2022 g Sbst.: 0.3535 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.3718 g Sbst.: 17.2 ccm N (16°, 730 mm). — 0.3576 g Sbst.: 0.2876 g BaSO₄. — 0.2372 g Sbst.: 0.0629 g Na₂SO₄. — 0.3903 g Sbst.: 0.0976 g Na₂SO₄.

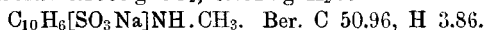


Ber. C 47.66, H 4.33, N 5.05, S 11.55, Na 8.30.

Gef. » 47.56, 47.68, » 4.48, 4.88, » 5.17, » 11.04, » 8.58, 8.08.

Zur Entfernung des Krystallwassers wurde die Substanz noch mals bei 140° getrocknet und analysirt.

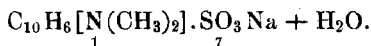
0.1436 g Sbst.: 0.2660 g CO₂, 0.0522 g H₂O.



Gef. » 50.52, » 4.04.

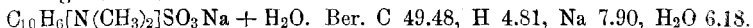
Demnach erhielt ich beim Methylieren der Cleve'schen Säure nicht das Dimethylderivat, sondern das monomethyl-1-naphtylamin-6 sulfosaure Natrium, mit einem Mol. Krystallwasser krystallisirend. Die freie Säure ist in Wasser, Säuren, Alkalien und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich.

Dimethyl-1-naphtylamin-7-sulfosäure,

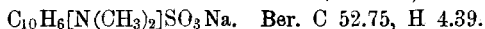


Durch Methylieren der 1.7-Naphtylaminsulfosäure mit Jodmethyl und weiteres Verarbeiten der Reaktionsmasse wie bei der Methylierung der 1.6-Naphtylaminsulfosäure erhielt ich das Natriumsalz der alkylirten Sulfosäure aus Alkohol in langen, sternförmig gruppirtten, farblosen Blättchen krystallisirt. Die Analyse ergab ein Dimethylderivat mit einem Mol. Wasser krystallisirend.

0.1207 g Sbst.: 0.2182 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.2191 g Sbst.: 0.0551 g Na₂SO₄. — Zur Entfernung des Krystallwassers bei 130° getrocknete Substanz: 0.2203 g Sbst.: 0.4236 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.2044 g Sbst.: 0.0132 g H₂O.



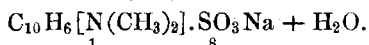
Gef. » 49.30, » 5.10, » 8.14, » 6.45.



Gef. » 52.44, » 4.68.

Die freie Sulfosäure ist in Wasser, verdünnten Säuren, verdünnten Alkalien und Alkohol leicht löslich und fluorescirt schön blau.

Dimethyl-1-naphtylamin-8-sulfosäure,



Die 1.8-Naphtylaminsulfosäure verhält sich beim Methylieren mit Jodmethyl ganz analog der vorherbeschriebenen Säure; auch wurde das Product auf die gleiche Weise isolirt und gereinigt. Die freie

Dimethyl-1.8-naphtylaminsulfosäure ist auch in verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien leicht löslich; ihr Natriumsalz krystallisirt aus Alkohol ebenfalls mit einem Mol. Krystallwasser.

0.1640 g Sbst.: 0.2981 g CO₂, 0.0778 g H₂O. — 0.2650 g Sbst.: 12 ccm N (17°, 732 mm). — Bei 130° getrocknete Substanz: 0.1432 g Sbst.: 0.2764 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

C₁₀H₆[N(CH₃)₂]SO₃Na + H₂O. Ber. C 49.48, H 4.81, N 4.81.
Gef. » 49.57, » 5.27, » 5.05.

C₁₀H₆[N(CH₃)₂]SO₃Na. Ber. C 52.75, H 4.39.
Gef. » 52.64, » 4.51.

Die Arbeit wurde im organischen Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Nietzki in Basel ausgeführt.

151. Otto Dimroth und Rudolf Zoeppritz: Zur Kenntniss der Condensationsreaction zwischen aromatischen Aldehyden und Aminen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 24. Februar 1902.)

Es gilt als allgemein feststehend, dass bei den Condensationsreactionen der Aldehyde und Ketone die erste Phase in einer Addition an die C:O-Gruppe besteht, der in zweiter Linie Abspaltung von Wasser folgt.

Während in vielen Fällen es gelungen ist, die erste Stufe festzuhalten¹⁾, fehlen die intermediären Hydrate nahezu ganz bei dem Condensationsprocess zwischen Aldehyden und Ketonen mit aromatischen Aminen.

Durch Vereinigung eines Aldehyds mit einem aromatischen Amin wurden fast stets sofort die Wasserabspaltungsproducte, die Schiff'schen Basen, erhalten. Von den als Zwischenproducte anzunehmenden Hydraten, sind, soweit wir ersehen können, nur ganz wenige bekannt, nämlich die Verbindungen von Chloral²⁾ mit Anilin, *p*-Toluidin und *p*-Nitranilin von der allgemeinen Formel CCl₃.CH(OH).NH.Ar, ferner die von Hantzsch und Kraft³⁾ aus *m*-Aminodibenzoësäure und Benzaldehyd erhaltene Verbindung C₆H₅.CH(OH).NH.C₆H₄.CO₂H; das Benzaldehyd-*p*-Nitranilin C₆H₅.CH(OH).NH.C₆H₄.NO₂ (1.4) von v. Miller und Rohde⁴⁾ und das

¹⁾ Beispielsweise: Acetaldehyd → Aldol → Crotonaldehyd.

²⁾ Eibner, Ann. d. Chem. **302**, 361 [1898].

³⁾ Diese Berichte **24**, 3521 [1891]. ⁴⁾ Diese Berichte **25**, 2053 [1892].