

657. Giacomo Ciamician und P. Silber:
Chemische Lichtwirkungen.

[X. Mittheilung.]

(Eingeg. am 6. November 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die Versuche, die wir in vorliegender Mittheilung kurz beschreiben, reihen sich eng an unsere früheren Mittheilungen III und VIII¹⁾ über das gleiche obenstehende Thema an. Indem wir diese Versuche nochmals aufnahmen, hatten wir uns vorgenommen, das Studium der Reaction zwischen Alkoholen der Fettreihe und Nitrobenzol noch weiter auszuarbeiten und ebenso das Verhalten des Letzteren gegenüber den aromatischen Aldehyden noch weiter zu verfolgen.

Nitrobenzol und Alkohole der Fettreihe.

Bekanntlich wird Nitrobenzol in alkoholischer Lösung durch das Licht zu Anilin reducirt, gleichzeitig bildet sich, durch einen weiteren Condensationsvorgang, ausser dieser Base ein Chinaldin.

Dies sind indessen nicht die einzigen Reactionsprodukte; in unserer oben erwähnten III. Mittheilung deuteten wir schon an, dass auch andere Körper, allerdings nur in untergeordneter Menge, sich darunter vorfinden. Hieraus ergab sich die Notwendigkeit, den Versuch, und zwar in grösserem Maasse, zu wiederholen und auszudehnen; letztere allerdings nur in dem Sinne, um das Verhalten anderer Alkohole zu untersuchen, denn wie wir schon früher gefunden haben, zeigen nur wenige Nitroverbindungen Neigung, von Alkohol reducirt zu werden, und zwar ausser Nitrobenzol nur noch die Nitrotoluole.

Die von uns angewandten Alkohole sind: Methyl-, Aethyl-, Propyl- und gewöhnlicher Isoamyl-Alkohol; von diesen war der erste fast wirkungslos; die übrigen hingegen lieferten die folgenden Ausbeuten, die unter sich nicht wesentlich unterschieden sind.

Die Menge der in Form der salzsauren Salze gewogenen Basen bezieht sich auf 100 g Nitrobenzol:

Methylalkohol	0.2 g
Aethylalkohol	6.8 »
Propylalkohol	8.5 »
Isoamylalkohol	6.6 »

Ausser diesem basischen Antheil, auf den wir sogleich zurückkommen werden, fanden wir diesmal, dass ein gewisser Theil des Reactionsproductes in Aetzkali löslich war; dieser Antheil, der uns bei unserer früheren Untersuchung entgangen war, bestand vorwiegend

¹⁾ Diese Berichte 35, 1992 [1902] und diese Berichte 38, 1176 [1905].

aus amorphen und harzigen Massen, enthielt aber in allen Fällen *p*-Amino-phenol. Dies weist darauf hin, dass die Reduction des Nitrobenzols vermittelst der Alkohole schrittweise vor sich geht und dass eines dieser Zwischenprodukte das Phenylhydroxylamin ist, welch' Letzteres, wie bekannt, sich sehr leicht in *p*-Amidophenol verwandelt. Wir hätten also die folgende Reihe:



in der nur das erste Zwischenprodukt, das Nitrosobenzol, fehlt. Die Reduction der Nitrobenzole mittels Benzaldehyd führt zum Theil zu analogen Resultaten, denn wie wir jüngst gezeigt haben¹⁾), erhält man hierbei die Benzoylderivate des Phenylhydroxylamins und des Anilins. Mit den aromatischen Aldehyden bilden sich aber auch Azoxybenzol und *o*-Oxyazobenzol, die bekannten Umwandlungsprodukte des Nitrosobenzols, die hier völlig fehlen. Man kann daher sagen, dass die Alkohole der Fettreihe durch die Einwirkung des Lichtes auf das Nitrobenzol eine energischere Reduction ausüben als die aromatischen Aldehyde.

Der basische Anteil des Productes war bei den drei Alkoholen — vom Methylalkohol wollen wir ganz absehen — zum Theil verschieden. In allen drei Fällen wog das Anilin vor; daneben fanden wir dann entsprechend die drei Chinolinbasen, und zwar Chinaldin, α, β -Aethyl-methyl-chinaldin und α, β -Isobutyl-isopropyl-chinolin; Basen, die seinerzeit von Doebner und v. Miller, durch Condensation von Anilin und Acetaldehyd, Propion- und Isovaler-Aldehyd mittels Salzsäure erhalten wurden. Die Annahme, dass auch die durch das Licht bewirkte Reaction auf einem Vorgang gleicher Natur berube, ist sehr wahrscheinlich. Die Aldehyde, die in einer ersten Phase der Reaction entstehen, werden zum Theil zu der Chinolincondensation verwandt, zum Theil werden sie vielleicht verharzt. Ausser den oben erwähnten Basen erhielten wir ferner in allen drei Fällen, leider indessen aber immer nur in einer äusserst geringen Menge, eine basische Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$, deren Constitution zu bestimmen leider nicht möglich war. Bei Anwendung des Propylalkohols beobachteten wir ferner noch, dass das α, β -Aethylmethylchinolin von einer Base, die ein Moleköl Wasser mehr enthielt: » $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$ «, begleitet war.

Nitrobenzol und Methylalkohol.

Wie wir schon erwähnten, ist die Ausbeute in diesem Fall, auch bei längerer Belichtung, eine sehr winzige.

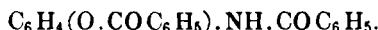
¹⁾ Diese Berichte 38, 1176 [1905].

Bei Anwendung von 200 ccm Nitrobenzol und 1 Liter Methylalkohol erhielten wir so nur 0.4 g salzaures Salz; dasselbe enthielt Chlorammonium und gab die Anilinreaction.

Nitrobenzol und Aethylalkohol.

Es werden im ganzen ausgesetzt 960 ccm Nitrobenzol, gelöst in 2.4 Liter 98-prozentigem Alkohol, und zwar von April-Mai bis Ende October (1904). Nach Entfernung des Alkohols und Uebertreiben des Nitrobenzols mittels Wasserdampf, nach vorhergegangener Zugabe von Salzsäure, haben wir die saure Lösung zunächst mit Aether behandelt. Der braune, schmierige Aetherauszug, nach Indol riechend, war für eine weitere Untersuchung ungenügend (2 g). Die wässrige, saure, mit Aceton genügend behandelte Lösung, wurde mit Aetzkali versetzt und von neuem mit Wasserdampf behandelt. So gingen die Basen über, auf die wir weiter unten zurückkommen werden.

Die rückständige alkalische Lösung war braun gefärbt und enthielt etwas Harz, welch' Letzteres durch Filtration entfernt wurde; das klare Filtrat lieferte nach Sättigung mit Kohlensäure eine beträchtliche, amorphe, in Aceton lösliche Fällung. Der schwarze, theerartige Auszug krystallisiert, wenn er mit wenig Aceton in Berührung gebracht wird, zum Theil, und die sich nach einiger Zeit abscheidenden Krystalle lassen sich dann leicht von einem schwarzen Harze trennen. Wir konnten sie als *p*-Amido-phenol ansprechen; um ihre Identität festzustellen, haben wir sie nach dem Vorgang von R. Meyer und J. Schäfer¹⁾ in die Dibenzoylverbindung übergeführt. Dieselbe krystallisiert aus Alkohol in feinen, weissen, die ganze Lösung erfüllenden Nadeln, die bei 235° schmelzen. Börnstein²⁾ giebt den Schmelzpunkt 234° an. Die Analyse bestätigte die Formel



$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 75.71, H 4.73, N 4.41.

Gef. » 75.87, » 5.22, » 4.32.

Der amorphe und verharzte Anteil, der das *p*-Amidophenol begleitete, gab ebenfalls ein schmutzig gelbes, amorphes Pikrat; es war uns indessen nicht möglich, daraus ein wohlcharakterisiertes Product zu erhalten.

Wir wandten uns sodann an die nähere Untersuchung der Basen, unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich auf Körper, die in geringer Menge das Anilin und Chinaldin begleiten konnten, richtend. Die Gesamtmenge der Basen, die mit Wasserdampf destillirt worden waren,

¹⁾ Diese Berichte 27, 3358 [1894]. Siehe auch Ladenburg, ibid. 9, 1529 [1876].

²⁾ Ibid 29, 1484 [1896].

wog, in Form der salzauren Salze 61 g. Sie wurde in genügender Verdünnung zunächst mit Platinchlorid behandelt, um so eine vorläufige Trennung der schwer löslichen Platinverbindungen von den leicht löslichen zu erzielen. Der reichlich sich abscheidende Niederschlag bestand ausschliesslich aus dem Chlorplatinat des Chinaldins. Wegen seiner Schwerlöslichkeit haben wir ihn in das entsprechende Pikrat verwandelt, um dasselbe einer wiederholten fractionirten Krystallisation aus Alkohol zu unterwerfen und so die mögliche Gegenwart einer anderen Base festzustellen. Alle Fractionen zeigten indessen denselben Schmelzpunkt 194°. Für das Pikrat des Chinaldins wird der Schmelzpunkt 191° angegeben¹⁾.

$C_{10}H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 51.61, H 3.23.
Gef. » 51.81, » 3.71.

Die Basen, welche von Platinchlorid nicht gefällt werden und fast ausschliesslich aus Anilin bestehen, wurden wieder in Freiheit gesetzt und durch Aufkochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetylderivate verwandelt. Das so erhaltene Rohproduct wurde sodann systematisch aus viel heissem Wasser umkrystallisiert. Die beim Erkalten erhaltenen ersten Ausscheidungen wurden immer von den wässrigen Mutterlaugen, die das Acetanilid enthielten, getrennt. Nach wiederholtem Krystallisiren erhielten wir auch diesmal wieder schöne, lange, in Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmp. 178—179°. Bei unserem früheren Versuch beobachteten wir den Schmp. 175°; diese Verbindung stellt das Acetyl derivat der schon oben erwähnten Base $C_6H_7O_2N$ dar und hat die Zusammensetzung: $C_6H_6O_2N \cdot COCH_3$.

$C_8H_9O_3N$. Ber. C 57.48, H 5.39, N 8.38.
Gef. » 56.72, 56.65, » 5.44, 5.26, » 8.45.

Aus diesem Acetyl derivat erhielten wir durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure das salzaure Salz und durch Behandlung des Letzteren mit Aetzkali die freie Base, die aus Petroläther in dicken, farblosen Blättchen krystallisierte und den Schmelzp. 70—71° besass. Die Analyse bestätigte die Formel $C_6H_7O_2N$.

$C_6H_7O_2N$. Ber. C 57.60, H 5.60.
Gef. » 57.32, » 5.83.

Sie ist nur wenig löslich in Wasser; die wässrige Lösung besitzt alkalische Reaction und zeigt namentlich beim Erwärmen einen an Anilin erinnernden, gleichzeitig aber etwas stechenden Geruch. Sie reducirt kaum die Fehling'sche Lösung; ihre salzaure Lösung reducirt Goldchlorid sofort; mit Platinchlorid erhält man eine reichliche

¹⁾ Siehe Beilstein Bd. IV, 308.

Fällung, die sich aber beim Erwärmen schwärzt; mit Pikrinsäure wurde ein in gelben Nadeln krystallisirendes und bei 185° schmelzendes Pikrat erhalten.

$C_{12}H_{10}O_9N_4$. Ber. C 40.68, H 2.82, N 15.82.

Gef. » 40.27, » 2.97, » 15.66.

Ferner haben wir auch das Benzoylelderivat, durch Behandeln der freien Base in Gegenwart von Aetzkali mit Benzoylchlorid dargestellt. Die aus Methylalkohol krystallisirte Verbindung stellte rhombische, in Aether unlösliche, bei 192° schmelzende Tafeln dar und hatte die Zusammensetzung $C_6H_6O_2N.CO C_6H_5$.

$C_{13}H_{11}O_3N$. Ber. C 68.12, H 4.80.

Gef. » 67.94, » 4.71.

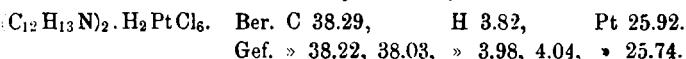
Alle diese Verbindungen zeichnen sich durch ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen aus und sind im allgemeinen wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nur wegen dieser so äusserst günstigen Eigenschaften war es uns möglich, trotz der geringen vorliegenden Mengen, wenigstens die empirische Formel dieser interessanten Base mit Sicherheit festzustellen. Zur Constitutionsbestimmung mangelt es uns an Material; wir können nur aussagen, dass die Base scheinbar eine Diazoverbindung liefert, die bei der Zersetzung ein Product von phenol- und chinon-artigem Geruch giebt. Einen Körper von diesen Eigenschaften finden wir in der Literatur nicht erwähnt; wir hoffen, dass wir oder andere ihm später in reichlicherer Menge begegnen und über seine Constitution Aufklärung verschaffen werden. Die Base verdankt ihren Ursprung sicher dem von uns verwandten Nitrobenzol (Kahlbaum); es ist aber vielleicht auch nicht auszuschliessen, dass sie von irgend einem darin enthaltenen Nebenproduct herstammen könnte. Die Schwefelprobe, mit Natrium und Nitroprussidnatrium, die wir anstellten in der Annahme, dass es sich etwa um ein Thiophenderivat handeln könnte, gab uns ein negatives Resultat.

Nitrobenzol und Propylalkohol.

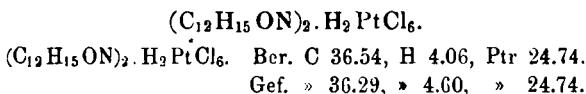
Die Reaction, welche das Licht auf das der Ueberschrift entsprechende Paar von Verbindungen ausübt, entspricht völlig dem oben beschriebenen Verhalten beim Aethylalkohol. Es ist nun hierbei noch zu bemerken, dass die Chinolinbase das Methyl-äthyl-chinolin, von einer Verbindung begleitet ist, die ein Molekül Wasser mehr enthält und die Formel $C_{12}H_{15}ON$ besitzt. Um diese Thatsache festzustellen, haben wir zwei verschiedene Versuche ausgeführt, die wir gesondert beschreiben.

Beim ersten setzten wir während 9 Monaten ein Gemisch von 100 ccm Nitrobenzol in 500 ccm Propylalkohol dem Sonnenlichte aus.

Die Aufarbeitung war die gewohnte; wir erhielten 7.5 g Basen, in Form der salzauren Salze gewogen. Letztere wurden mittels Platinchlorid getrennt. Der schwer lösliche Anteil wurde fractionirt aus verdünnter Salzsäure auskristallisiert und konnte in zwei Tagen zerlegt werden. Der weniger lösliche hatte die Zusammensetzung des Chloroplatinats des α, β -Aethyl-methyl-chinolins:



Wir erhielten es wasserfrei, wie Doebner und v. Miller¹⁾ angegeben, d. h. ohne die zwei Moleküle Krystallisationswasser, die von Niementowski und Orzechowski²⁾ beobachtet wurden. Es schmolz unter Schwarzwerden bei 249°. Der löslichere Anteil hingegen lieferte nach Concentration und wiederholtem Umkrystallisiren ein aus gelbbraunen, bei 219° schmelzenden Nadeln bestehendes Product. Dasselbe entspricht der Formel:



Dass das Molekül Wasser, durch welches sich diese Verbindung von der vorigen unterscheidet, nicht etwa Krystallwasser ist, beweist vor allem die Thatsache, dass es durch Erhitzen nicht ausgetrieben werden kann, und, wie wir weiter unten sehen werden, die Verschiedenheit der beiden entsprechenden Pikrate.

Die aus der Lösung der ursprünglichen salzauren Salze mit Platinchlorid nicht ausgefällten Baseu wurden in der früher beschriebenen Weise verarbeitet. Vorwiegend war Anilin entstanden, spurenweise aber noch die Base $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Von dieser letzteren erhielten wir 0.2 g des Acetyl derivats.

Bei einem zweiten Versuch haben wir das Verhältniss zwischen Nitrobenzol und Propylalkohol etwas abgeändert; wir wandten 200 ccm des Ersteren und 400 ccm des Alkohols an. Die Aussetzungsdauer betrug ungefähr 1 Jahr. Das Rohproduct des salzauren Salzes wog 18 g. Gelegentlich dieses zweiten Versuches untersuchten wir auch den in Aetzkali löslichen Anteil. Derselbe enthielt *p*-Amido-phenol, ging uns indessen durch einen unglücklichen Zufall verloren.

Die eben erwähnten salzauren Robsalze wurden auch in diesem Fall mit Platinchlorid behandelt, aber die so erhaltene Fällung diesmal sogleich in die entsprechenden Pikrate verwandelt. Mittels einer systematischen Krystallisation, anfangs aus gewöhnlichem Alkohol, dann aus Methylalkohol, erhielten wir zwei von einander verschiedene

¹⁾ Diese Berichte 17, 1714 [1884]. ²⁾ Diese Berichte 28, 2815 [1895].

Producte. Das in beiden Lösungsmitteln weniger Lösliche erwies sich als identisch mit dem Pikrat des α , β -Aethyl-methyl-chinolin, $C_{12}H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$.

$C_{18}H_{16}O_7N_4$. Ber. C 54.00, H 4.00.

Gef. » 53.84, » 4.11.

Das Salz hatte den Schmp. 195°. Da in der Literatur keine Angaben über diesen Schmelzpunkt vorlagen, haben wir im hiesigen Laboratorium die Condensation von Döbner und v. Miller¹⁾ mit Anilin und Propionaldehyd mittels Chlorwasserstoffsäure wiederholen lassen und konnten uns so von der völligen Uebereinstimmung unserer Base mit dem α , β -Aethylmethylchinolin überzeugen.

Das lösliche Pikrat hingegen krystallisierte aus Methylalkohol in rhombischen, bei 182—183° schmelzenden Tafeln. Es hatte die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$,

$C_{18}H_{18}O_3N_4$. Ber. C 51.67, H 4.30.

Gef. » 51.57, » 4.22,

und entsprach, wie man sieht, dem oben erwähnten Chlorplatinat. Aus diesem Salz erhielten wir die freie Base: ein Oel von etwas stechendem, chinolinartigem Geruch. Leider genügte die Menge nicht zu einem eingehenderen Studium. Aus der salzauren Lösung erhielten wir mit Platinchlorid wieder das oben beschriebene, bei 219° schmelzende Chloroplatinat. Mit salpetriger Säure liefert das salzaure Salz kein Nitrosamin, die Base ist daher wahrscheinlich tertiar. Ueber ihre Constitution können wir uns natürlich weiter nicht äussern; aller Wahrscheinlichkeit nach jedoch stellt die Base, die, wie wir glauben, bisher noch nicht bekannt war, ein Zwischenproduct der Condensation dar, die schliesslich zum Methyläthylchinolin führt.

Auch gelegentlich dieses zweiten Versuchs konnten wir in der Lösung der ursprünglichen salzauren Salze, aus der mit Platinchlorid die eben beschriebenen Basen gefällt worden waren, die Gegenwart der Base $C_6H_7O_3N$, neben vorwiegend Anilin, bestätigen. Die Menge war indessen auch hier nur eine sehr geringe: 0.3 g in Form des Acetylproducts vom Schmp. 178—179°.

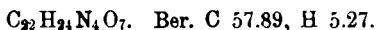
Nitrobenzol und Isoamylalkohol.

Das Verhalten dieser beiden Körper gegenüber dem Licht entspricht völlig dem der oben beschriebenen Verbindungen, sodass wir unsere Resultate in aller Kürze zusammenfassen können. 300 ccm Nitrobenzol, gelöst in 600 ccm gewöhnlichen Amylalkohol, wurden während eines Jahres belichtet.

¹⁾ Diese Berichte 17, 1714 [1884].

Wie beim Aethylalkohol beschrieben, haben wir zunächst die Basen, deren salzsaure Salze 198 g wogen, getrennt und dann den in Aetzkali löslichen Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf näher untersucht. Derselbe bestand vorwiegend aus amorphen, verharzten Massen, enthielt aber daneben ebenfalls *p*-A midophenol, das wir in Form der Dibenzoylverbindung vom Schmp. 234° trennen konnten.

Der basische Anteil unterlag der gewohnten Behandlung: Fällung mit Platinchlorid und entsprechende Umwandlung der unlöslichen Chloroplatinate in die Pikrate. Letztere wurden fractionirt aus Alkohol umkristallisiert; wir erhielten so als vorwiegenden Anteil Krystalle vom Schmp. 182—183°, daneben — leider indessen in so geringer Menge, dass wir auf jede weitere Versuchung verzichten mussten — Krystalle vom Schmp. 165—169°. Die ersten Krystalle vom Schmp. 182—183° bestanden aus breiten gelben Blättern, und hatten die Zusammensetzung des Pikrats des α , β -Isobutyl-isopropyl-chinolins, $C_{16}H_{21}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.



Gef. \gg 57.66, \gg 5.62.

Aus diesem Pikrat haben wir wieder die Base in Freiheit gesetzt und uns nochmals das entsprechende Chloroplatinat dargestellt. Wir erhielten dasselbe in orangegelben, bei 219° schmelzenden Täfelchen:

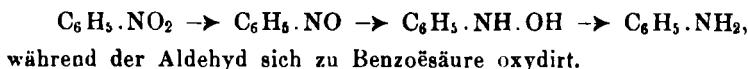


Leider finden sich in der Literatur keine Schmelzpunktsangaben für diese beiden Verbindungen vor: Wir zweifeln indessen nicht, dass unsere Base identisch ist mit den von Döbner und von Miller durch Condensation von Anilin mit Isovaleraldehyd seiner Zeit erhaltenen Verbindung.

Auch beim Amylalkohol konnten wir in der Lösung der salzsauren Salze, aus der die obige Chinolinverbindung abgeschieden worden war, neben überwiegend Anilin in geringer Menge die Base $C_6H_7O_2N$ beobachten. Die Ausbeute an Acetyl-derivat betrug in diesem Fall 1 g.

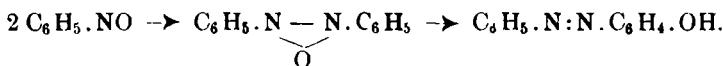
Nitrobenzol und aromatische Aldehyde.

In unserer Mittheilung VIII zeigten wir, wie durch Einwirkung des Lichts das Nitrobenzol durch Benzaldehyd in folgender Weise verwandelt wird:

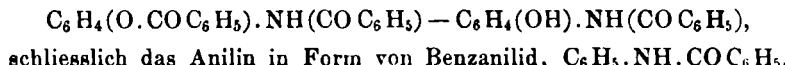
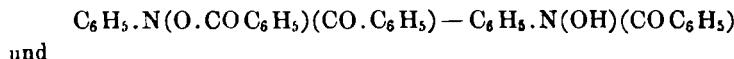


In Wirklichkeit erhält man selbstverständlich obige Producte nicht als solche, sondern es bilden sich statt ihrer Körper, die zu den Ersteren in unmittelbarer Beziehung stehen.

Das Nitrosobenzol, wie das aus unseren Beobachtungen an der Nitrosobenzoësäure¹⁾, und namentlich aus jenen von Bamberger²⁾ hervorgeht, veranlasst leicht die Bildung von Azoxybenzol, das, wie jüngst H. M. Knippscheer³⁾ fand, unter Einwirkung des Lichts sich in das isomere *o*-Oxyazobenzol verwandeln kann.



Das Phenylhydroxylamin erhält man in Gestalt seiner Dibenzoylverbindung, in geringen Mengen in Form der Monobenzoylverbindung, dann aber auch als Dibenzoyl-*p*-amidophenol und Benzoyl-*o*-amidophenol:



Unsere Aufgabe war nun, zu sehen, in welchen Grenzen diese Reaction ausgedehnt werden konnte, d. h. ob etwa andere aromatische Aldehyde im Stande wären, ähnliche Wirkungen hervorzubringen. Unter den von uns angewandten aromatischen Aldehyden konnten wir nur beim Anisaldehyd zufriedenstellende Resultate erzielen; bei den übrigen war die Reaction eine derartig beschränkte, dass wir von der näheren Untersuchung der geringen Mengen der entstandenen Producte ganz absahen.

Ausser Anisaldehyd, von dem weiter unten die Rede sein wird, haben wir noch Versuche angestellt mit: Vanillin, Piperonal, Salicyl- und Zimmt-Aldehyd, aber ausser den entsprechenden Säuren haben wir weiter keine ausgesprochenen Verbindungen fassen können. Die Hauptmenge des Reactionsproductes stellten immer harzige Massen dar. Furfurol lieferte uns noch schlechtere Resultate, denn wir fanden nur Spuren eines sauren Körpers. Ketone sind, wie das vorauszusehen war, ganz ohne Wirkung auf Nitrobenzol: Aceton, wie auch Acetophenon lassen es ganz unverändert.

Nitrobenzol und Anisaldehyd.

Unter allen aromatischen Aldehyden, die wir in Untersuchung zogen, steht der Anisaldehyd dem Benzaldehyd in seinem Verhalten zu Nitrobenzol gegenüber dem Licht am nächsten: Die in beiden Reactionen erhaltenen Producte entsprechen sich vollständig. Wir

¹⁾ Diese Berichte 35, 1992 [1902].

²⁾ Diese Berichte 35, 1606 [1902]; 33, 1939 [1900].

³⁾ Chem. Centralblatt 1903, I, 1082.

haben gelegentlich dieses Versuches geringere Mengen als beim Benzaldehyd angewandt; es gelang uns aber trotzdem, wenigstens die Hauptprodukte der Reaction von einander zu trennen. Es waren dies ausser Anissäure, Dianisoyl-phenylhydroxylamin, $C_6H_5.N(O.CO.C_6H_4.O.CH_3).CO.C_6H_4.O.CH_3$, Anisoyl-anilid, $C_6H_5.NH(CO.C_6H_4.O.CH_3)$ und die aus dem Nitrobenzol herstammenden beiden Azoderivate: Azoxybenzol und *o*-Oxy-azobenzol.

Im ganzen setzten wir in zwei verschiedenen Versuchen 600 g eines Gemisches gleicher Theile Anisaldehyd und Nitrobenzol der Belichtung aus. Das Verfahren der Aufarbeitung war ein ähnliches wie beim Benzaldehyd, sodass wir in unserer Beschreibung uns kurz fassen können. Nach der Belichtung enthielten die Röhren eine rothbraune Lösung, aus der sich nicht unbeträchtliche Mengen von Anissäure abgeschieden hatten. Der Rohrinhalt wurde zunächst mit Wasserdampf destilliert, um den unverändert gebliebenen Theil der beiden Körper abzuscheiden. Der Rückstand von der Destillation erstarrte nach dem Erkalten völlig; er wurde mit Aether aufgenommen und diese ätherische Lösung befußt Trennung der Anissäure mit kohlensaurem Natrium geschüttelt. Der in Aether gelöst gebliebene Anteil stellte nach Entfernen des Lösungsmittels eine hauptsächlich amorphe, fast schwarze Masse dar, die von einigen dunkelgelben Krystallen durchsetzt war. Er wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Was die Ausbeuten anbetrifft, so erhielten wir in den beiden Versuchen von verschiedener Dauer der Belichtung folgende Zahlen, die sich auf 100 g eines jeden der beiden Versuchskörper beziehen:

Dauer der Belichtung	Anissäure g	Die übrigen Körper g
4½ Monat . . .	9	10
18 Monate . . .	17.2	15

Vergleicht man diese Tabelle mit der in unserer VIII. Mittheilung¹⁾ befindlichen, gelegentlich des entsprechenden Versuches mit Benzaldehyd, so sieht man, dass die Ausbeuten nahezu dieselben Ziffern erreichen. So erhielten wir z. B. bei der längsten Versuchsdauer (23 Monate), wenn wir die Ausbeuten auf 200 g eines Gemisches von Nitrobenzol und Benzaldehyd umrechnen: 16.4 g Benzoësäure und 15 g der übrigen Körper.

Die weitere Trennung der gebildeten Producte wurde auch diesmal mittels Petroläther ausgeführt. Der nach dieser Behandlung zu-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1180 [1905].

rückbleibende weniger lösliche Anteil der Rohproducte wurde sodann mit Aether behandelt. Der Letztere löst einen gewissen Anteil, von dem weiter unten die Rede sein wird, und hinterlässt einen braunen Rückstand, der seinerseits aus Benzol sich umkristallisiren lässt. So erhielten wir schliesslich silberglänzende, bei 70° schmelzende Blättchen, die sich als völlig übereinstimmend mit dem Anisoyl-anilid, $C_6H_5 \cdot NH(CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)$, erwiesen.

$C_{14}H_{13}NO_2$. Ber. C 74.01, H 5.73, N 6.17.

Gef. » 73.88, » 5.96, » 6.10.

Unser Product entspricht völlig den Angaben der älteren Beobachter¹⁾; der Schmelzpunkt wird von Lossen zu 169.5° angegeben.

Nachdem so das Anisoylanilid von den in Aether mehr löslichen Körpern getrennt war, gingen wir an die nähere Untersuchung der Letzteren. Eine genauere Beschreibung des hierbei eingeschlagenen Weges, die uns jetzt zu weit führen würde, werden wir seiner Zeit in der Gazzetta chimica geben. Wir wollen hier nur kurz erwähnen, dass es uns schliesslich, allerdings unsere Geduld auf eine harte Probe setzend, doch gelang, ausser Anisoylanilid und einem Körper (leider nur in geringer Menge) vom Schmp. 184° , noch eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{22}H_{19}O_5N$ abzuscheiden. Diese Formel würde dem

Dianisoyl-phenyl-hydroxylamin,
 $C_6H_5 \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)(CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)$,

entsprechen.

$C_{22}H_{19}O_5N$. Ber. C 70.03, H 5.04, N 3.71.

Gef. » 70.19, » 5.44, » 3.92.

Dieser Körper, der aus Methylalkohol in farblosen, bei 150° schmelzenden Prismen krystallisiert, ist, wie wir glauben, bisher noch nicht erhalten worden; wegen seiner Zusammensetzung und der Analogie mit dem Dibenzoylphenylhydroxylamin, das wir aus dem Benzaldehyd in ähnlicher Weise erhielten, ist es wohl sehr wahrscheinlich, dass er die von uns angenommene Constitution wirklich besitzt.

Der Theil des Rohproductes, der in Petroläther in der Wärme löslich war, liess sich in zwei weitere Anteile zerlegen. Der beim Erkalten der Lösung sich daraus abscheidende ging uns leider durch eine kleine Feuersbrunst zum Theil verloren; aus dem geretteten Anteil konnten wir jedoch feststellen, dass er ausser viel verharztem Producte, noch Anisoylanilid und eine bei 208° schmelzende, leider nur in zu geringer Menge vorliegende Verbindung enthielt.

¹⁾ Siehe Beilstein II, 1530; Lossen, Ann. d. Chem. 175, 292; Haller, Compt. rend. 121, 189 [1895].

Die in dem kalten Petroläther gelöst gebliebenen Körper bestanden auch in diesem Falle wieder aus den beiden Azoverbindungen. Ihre Trennung gelang uns durch Behandlung mit essigsaurem Kupfer in alkoholischer Lösung, nach dem von Bamberger angegebenen Verfahren: wir konnten so die Gegenwart fast gleicher Mengen von *o*-Oxy-azobenzol vom Schmp. 81—82°, und von Azoxybenzol vom Schmp. 35—36° feststellen.

Das Verhalten des Nitrobenzols zu den aromatischen Aldehyden gegenüber dem Licht ist somit genügend aufgeklärt, und wir glauben auf dieses Thema nicht weiter zurückkommen zu brauchen.

Schliesslich wollen wir auch diesmal hier nicht unterlassen, Hrn. Dr. Egisto Pavirani, der uns mit vielem Fleisse bei unserer Untersuchung behülflich war, unsern besten Dank auszusprechen.

Bologna, 1. November 1905.

**658. Th. Zincke und G. Mühlhausen:
Ueber Arylaminderivate des Furfurols und deren Umwandlung
in Pyridinverbindungen.**

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

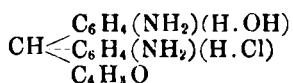
(Eingegangen am 11. November 1905.)

Durch Einwirkung von Anilin und salzaurem Anilin, sowie von Toluidin und salzaurem Toluidin auf Furfurol hat Stenhouse¹⁾ schön violett gefärbte salzaure Salze einsäuriger Basen erhalten, für welche er die Formeln:



aufstellt.

Später hat H. Schiff²⁾ diese Verbindungen näher untersucht; er bestätigt die von Stenhouse aufgestellte Bruttoformel und betrachtet die Farbbasen als Derivate eines Furyl-diphenyl-methans; das Anilinderivat soll beispielsweise der Formel:



entsprechen.

Nach der von beiden Autoren gegebenen Beschreibung zeigen diese Furfuolverbindungen grosse Ähnlichkeit mit den von Zincke³⁾

¹⁾ Ann. d. Chem. 156, 199 [1870].

²⁾ Ann. d. Chem. 201, 355 u. 239, 349 [1880 u. 1887].

³⁾ Ann. d. Chem. 333, 311 [1904].