

1. $[\text{Pt} \cdot 2\text{Pn}] \text{Cl}_2 \cdot [\text{M}]_D = 2 \times 96.0^\circ$.
2. $[\text{Pt} \frac{\text{Pn}}{\text{En}}] \text{Cl}_2 \cdot [\text{M}]_D = 96.28^\circ$.
3. $[\text{Pt} \frac{\text{Pn}}{\text{Tr}}] \text{Cl}_2 \cdot [\text{M}]_D = 97.70^\circ$.
4. $[\text{Pt} \frac{\text{Pn}}{2\text{NH}_3}] \text{Cl}_2 \cdot [\text{M}]_D = 94.14^\circ$.

Wie leicht ersichtlich, macht die Molekularrotation der Verbindung 1 (mit 2 Pn-Molekülen) fast genau das zweifache der entsprechenden Größe der drei letzten Verbindungen aus¹⁾.

Vergleicht man andererseits die Platinkomplexe mit denjenigen der beiden anderen Metalle, Pd und Ni, so sieht man sofort, daß die chemische Natur des Metallatoms (Zentralatom nach A. Werner) auf die numerische Größe des Drehungsvermögens ebenfalls einen sehr merklichen Einfluß auszuüben vermag.

In unserem Falle kommt die bedeutendste drehungssteigernde Wirkung dem Palladiumatom, die geringste dem Nickelatom zu.

Diese Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Vor allem sollen entsprechende Versuche angestellt werden, um das optische Verhalten cyclischer und nicht cyclischer Komplexverbindungen unter einander vergleichen zu können.

Moskau, im Juni 1907.

491. O. Anselmino: Isomerie bei Schiffsschen Basen.

(Eingegangen am 20. Juli 1907.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ habe ich gezeigt, daß das Anil des *p*-Homosalicylaldehyds in zwei Formen auftritt, einer gelben und einer roten, die durch Krystallisation bei bestimmten Temperaturen beliebig in einander übergeführt werden können, und daß ferner die Umwandlung der trocknen Substanz wohl von gelb in rot durch Wärmezufuhr möglich ist, daß aber nicht durch extreme Kälte das rote Produkt gelb wird.

Ebenso wie Wärme wirkt auch Druck; versucht man z. B. aus der gelben Substanz Pastillen zu pressen, so erhält man je nach dem

¹⁾ Ob auch bei Pd- und Ni-Verbindungen ähnliche Beziehungen vorhanden sind, konnten wir vorläufig nicht ermitteln, da es uns noch nicht gelang, von diesen Metallen gemischte Komplexverbindungen abzuleiten.

²⁾ Diese Berichte 38, 3989 [1905].

angewandten Druck und der Zeit rote oder rot und gelb gefleckte Pastillen oder gelbe, die im Innern rote Nadeln zeigen, oder im besten Fall ganz gelbe Pastillen, die aber nach kurzer Zeit auch rot werden. Wenn man Apparat und Substanz in Kohlensäure-Äther-Brei kühlt und die ganze Preßoperation sich langsam in diesem Kältemisch vollziehen läßt, so wird das Resultat nicht geändert. Gerade weil der lediglich durch Druck bewirkte Übergang der einen in die andere Modifikation von einem auffälligen Farbenwechsel begleitet ist, möchte ich dieses Phänomen als einen leicht ausführbaren Vorlesungsversuch zur Demonstration des Prinzips des kleinsten Zwangs empfehlen.

Zur Aufklärung des Isomeriefalles handelte es sich zunächst darum, festzustellen, ob hier ein Fall von Polymorphie vorliegt oder von chemischer Isomerie. Bei polymorphen Substanzen unterscheidet man zwei Fälle, Monotropie und Enantiotropie. In Lösung ist das Anil enantiotrop, jedoch hat man, soviel mir bekannt ist, den Begriff der Polymorphie oder Enantiotropie nie auf gelöste Substanzen angewandt. In festem Zustand dagegen läßt sich das Anil nur in einer Richtung umwandeln, es ist also als monotrop anzusehen. Da aber die Ursache der Monotropie allgemein darin zu suchen ist, daß der Schmelzpunkt unter dem Umwandlungspunkt liegt, und da dieses Kriterium bei dem Anil nicht zutrifft, so ist es ziemlich sicher, daß hier keine Polymorphie, sondern eine chemische Isomerie vorliegt. Für diesen Schluß mußten denn Beweise erbracht werden; die Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung physikalischer Konstanten, auf die Darstellung von Umwandlungsprodukten und auf die krysallographischen Beziehungen.

Dichte.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde mit etwa 10 g Substanz und Wasser in einem 50 ccm fassenden Pyknometer vorgenommen. Es war äußerst schwierig, die anhängende Luft zu entfernen; ich führte deshalb die Bestimmungen nicht innerhalb eines größeren Temperaturintervalls aus, obwohl sich ja auch dadurch der Umwandlungspunkt erkennen ließ.

Ich fand für	gelb	rot
D _{17,1°}	1.243	1.262
D _{17,1°}	1.243	1.263
D _{19,2°}	1.242	1.257
D _{19,8°}	1.242	1.256.

Löslichkeit.

Die Bestimmung der Löslichkeit in 95-proz. Alkohol geschah nach der Methode von Pawlewski¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1040 [1889].

Unterhalb 33° bekommt man dieselben Werte, einerlei ob man von gelber oder von roter Substanz ausgeht, einerlei ob man Krystalle und Lösungsmittel bei der betreffenden Temperatur zusammenbringt, oder ob man von einer wärmeren übersättigten Lösung ausgeht. Dasselbe gilt von Temperaturen über 34°. Bis zu 33° steigt die Löslichkeitskurve regelmäßig an, zwischen 33° und 34° hört diese Regelmäßigkeit auf, über 34° lässt sich wieder ein gleichmäßiges Ansteigen, aber in anderem Verhältnis beobachten.

In der folgenden Tabelle gebe ich die gefundenen Werte, die zwischen 32° und 35° ein undeutliches Bild geben. Erst wenn die Löslichkeitsversuche zwischen diesen Temperaturen wiederholt sind, wird sich entscheiden lassen, ob es, wie es den Anschein hat, zwei getrennte Kurven sind, oder ob es eine, und dann geknickte, Kurve ist.

Temp.	Konzentration	Temp.	Konzentration	Temp.	Konzentration
11.8	1.54	31.8	5.50	34.4	6.63
13.4	1.59	32.4	5.68	37.4	8.66
18.6	2.53	32.8	5.75	38.0	9.05
22.4	3.24	33.2	6.33	39.2	9.50
26.8	4.42	33.4	5.98	43.0	10.81
29.4	4.98	33.6	6.40	46.7	14.85
29.8	5.12	34.2	6.26	50.0	24.70
31.2	5.17				

In dem Gemisch beider Formen ließ sich durch kein Lösungsmittel eine konstante Temperatur erreichen; es stellt sich kein Gleichgewicht ein, und eine Bestimmung des Umwandlungspunktes auf diesem Wege ist nicht möglich.

Lösungswärme.

Die Substanz wurde in je 100 g Benzol gelöst und die Temperaturniedrigung beobachtet.

1.995 g gelber Sbst.	bewirkten eine Erniedrigung von	0.94°
2.146 » » » » » »		0.97°
2.138 » roter » » » » » »		0.85°
2.212 » » » » » » » »		0.86°.

Die Lösungswärme für 1 g Sbst. in 100 g Benzol ist demnach, da der Wasserwert des Apparates annähernd 82 cal betrug, für gelb 38.05 cal, für rot 32.23 cal, und die spezifische Umwandlungswärme der roten Substanz in die gelbe beim Auflösen in Benzol ist 5.82 cal.

Der umgekehrte Versuch, die Bestimmung der Umwandlungswärme von gelb in rot, steht noch aus.

Absorptionsspektrum.

Eine heiße Lösung der roten oder der gelben Substanz löscht violett und teilweise grün aus vom Skalenteil 19.7 ab (D-Linie = 16); eine entsprechende kalte Lösung von 18.8 ab. Beim Abkühlen der heißen Lösung sieht man die Auslöschung langsam zurückgehen.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß man aus beiden Substanzen nur eindeutige Lösungen erhält, und zwar ist unter 33° der gelbe Körper gelöst und über 34° der rote. Nach diesem Gesichtspunkt wurden denn auch die Versuche, verschiedene Umwandlungsprodukte zu erzielen, angestellt; die einzelnen Reaktionen wurden bei oder unter 20° und bei oder über 40° ausgeführt.

Ich mache jedoch wiederholt darauf aufmerksam, daß auch aus kalten Lösungen durch Impfen oder durch sehr langsame Krystallisation die rote Form gewonnen werden kann; auch kommt es vor, daß die gelbe und die rote Substanz neben einander aus derselben, aber dann nur kalten Lösung auskrystallisieren.

Acetylierung und Benzoylierung. Die Einwirkung von Acetylchlorid verläuft bei beiden Temperaturen gleichartig: nach wenigen Sekunden scheidet sich aus der Reaktionsflüssigkeit ein gelber Krystallbrei ab, der aus dem Chlorhydrat des Anils besteht; es schmilzt bei 205° , die analytischen Daten sind in der ersten Mitteilung enthalten. Schwache Sodalösung oder Natriumacetat liefern daraus das Anil zurück.

Energischere Einwirkung von Acetylchlorid spaltet das Anil, es wurden Acetanilid, das Acetat des Oxyaldehyds und die Triacetylverbindung erhalten.

Bei der Kondensation des acetylierten Aldehyds mit Anilin bekam ich den freien Aldehyd und Acetanilid, also zu gleicher Zeit trat Verseifung und Wanderung der Acetylgruppe ein und Spaltung.

Essigsäureanhidrid lieferte bei jeder Methode in der Kälte Acetanilid. Beim Kochen des Anils mit Acetanhydrid und nachherigem Eingießen in Wasser erhält man dagegen ein neues Reaktionsprodukt, das *O*-Acetat des Anils, das noch ein Molekül Essigsäure gebunden hält, aber nicht in der Form eines essigsauren Salzes, denn Soda und Natronlauge verändern den Körper nicht, wenigstens nicht in kurzer Zeit. Ammoniakgas, in die benzolische Lösung eingeleitet, ist ohne Einwirkung. Bei tagelangem Einwirken oder beim Erwärmen verseifen und spalten die Laugen, man erhält Acetanilid und den freien Aldehyd. Läßt man das Acetylierungsprodukt mit Wasser angerieben oder auch nur längere Zeit an der feuchten Luft stehen, so tritt nur Spaltung, keine Verseifung ein, man bekommt das *O*-Acetat des Aldehyds und Acetanilid.

Dieselben Resultate wie mit Acetylchlorid erzielt man auch mit Benzoylchlorid, entweder bekommt man das Chlorhydrat oder Benz-anilid und den benzoylierten Aldehyd.

Methylierung. Dieses Ziel konnte nur mit Dimethylsulfat erreicht werden. Ich löste die Anile in absolutem Alkohol, der die einem Molekül entsprechende Menge Natrium enthielt, gab die mole-

kulare Menge Dimethylsulfat zu und ließ das Gemisch bei der betreffenden Temperatur zwei Tage stehen. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels bekam ich bei dem kalten Versuch gelb-grüne Schuppen, die sich als unverändertes Anil erwiesen; bei dem anderen Versuch ergab sich, daß das Anil teilweise in den Methyläther verwandelt war. Eine Wiederholung, bei der das kalte Reaktionsgemisch, das gelbe Anil, etwa zehn Wochen im zugeschmolzenen Rohr stehen blieb, fiel ebenso aus.

Zur Identifizierung der aus dem roten Anil gewonnenen Substanz wurde der Methyläther des Aldehyds mit Anilin kondensiert.

Einwirkung von Phenylisocyanat. Wenn man die gelbe Substanz fein gepulvert in Phenylisocyanat einträgt, so löst sie sich leicht darin auf, und nach ganz kurzer Zeit erstarrt die ganze Flüssigkeit. Es hat sich ein gut krystallisiertes Urethan ausgeschieden, das sich aus Ligroin leicht umkrystallisieren läßt und bei 89,5° schmilzt. Es wurde bereits in der ersten Mitteilung beschrieben.

Löst man die rote Substanz in Phenylisocyanat von 50° und läßt dann etwa eine Stunde stehen, so bekommt man beim Abkühlen ein zerreibliches, bernsteingelbes Harz, das sich wegen der Bildung von Diphenylharnstoff schwer unzersetzt reinigen läßt. Die Analysen ergaben rund 1% weniger Stickstoff als sich für ein Urethan berechnet.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid. Nach einer Mitteilung von Busch und Rinck¹⁾ verläuft die Reaktion zwischen Organomagnesiumverbindungen und Schiffsschen Basen durchweg glatt, es resultieren sekundäre Basen der Form .CHR.NH.. Um so außfallender war es, daß mir mit dem Anil diese Reaktion nicht gelingen wollte. Die weitere Untersuchung ergab, daß bei Temperaturen bis 30° unverändertes Anil wiedergewonnen wird, daß aber über 40° die Grignardsche Reaktion eintritt. Dabei ist die äußere Erscheinung bei beiden Temperaturen dieselbe, jeder Tropfen der einfallenden Anillösung ruft in der Magnesiumlösung eine rote Wolke hervor, die sich rasch löst.

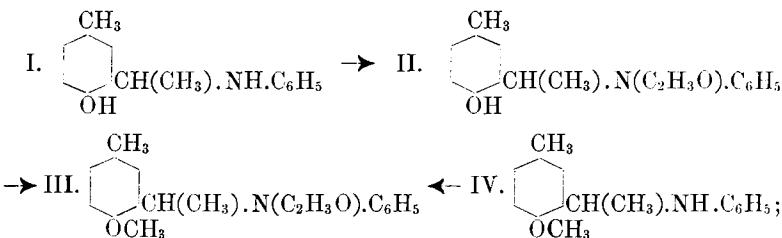
Das gelbe Anil läßt sich also nicht umwandeln, während das rote Anil nach der Grignardschen Methode reagiert. Ebenso leicht reagiert der Methyläther des (roten) Anils, wobei aber äußerlich keine Reaktion wahrnehmbar ist.

Dieselben Verhältnisse finden sich wieder bei dem Anil des Salicylaldehyds; das Anil selbst, das nur in einer gelben Form bekannt ist, reagiert nicht, der Methyläther glatt. Um aber eine Gesetzmäßigkeit-

¹⁾ Diese Berichte 38, 1761 [1905].

keit im Verhalten der Oxybenzyliden-Aniline bei der Kondensation mit Organomagnesiumverbindungen feststellen zu können, müssen die Versuche erweitert, event. auch auf die Phenylhydrazone von Oxyaldehyden ausgedehnt werden.

Um den Beweis zu liefern, daß das Grignard-Produkt des roten Anils (I) mit dem Grignard-Produkt des methylierten Anils (IV) in Beziehung steht, versuchte ich letztere Verbindung durch Methylieren



von I darzustellen, was mir aber mißlang; durch Acetylierung der Verbindung IV und durch Methylierung der Verbindung II erhielt ich dagegen beide Male eine Substanz, die der Analyse nach Verbindung III darstellt.

Reduktionsprodukte. Je nach der Art der Reduktion erhält man verschiedene Produkte, über die ich, da sie zur Aufklärung der Isomerie nicht beitragen, später berichten werde.

Salze. Gelegentlich der Acetylierungsversuche wurde schon mitgeteilt, daß sich bei beiden in Betracht kommenden Temperaturen stets dasselbe salzaure Salz bildet; bei vielen Versuchen hatte die Verbindung immer denselben Farbenton. Ebenso ist es mit dem schwefelsauren Salz. Das Pikrat dagegen läßt sich, wie es auch zu erwarten war, da es ja kein Salz, sondern ein Additionsprodukt vorstellt, in zwei verschiedenen Tönen erhalten, goldgelb aus kalten und orange oder gelbbraun aus warmen Lösungen.

Aus Vorstehendem ergibt sich also, daß nicht nur die physikalischen Konstanten, sondern auch das chemische Verhalten beider Modifikationen Verschiedenheiten aufweisen, auf Grund derer man die Frage einer Polymorphie außer acht lassen darf und die Ursache der Isomerie in einer Verschiedenheit der Struktur oder wenigstens der räumlichen Anordnung suchen muß.

Beide Modifikationen haben eine intakte Phenolgruppe, sind aber indifferent gegen Natronlauge; beide werden durch Säuren und bei energischer Behandlung mit Lauge gespalten. Beide geben identische Salze und bei vorsichtiger Reduktion dieselben Reduktionsprodukte.

Verschieden ist dagegen die Farbe der Pikrate, und einige Reagenzien wirken verschieden auf die gelbe und die rote Substanz ein.

Das rote Anil läßt sich mit Dimethylsulfat in einen Methyläther überführen, das gelbe nicht; das rote Anil reagiert normal mit Methylmagnesiumjodid, bei dem gelben nur die Phenolgruppe. Verschieden ist ferner die Einwirkung von Phenylisocyanat, wenn auch das aus dem roten Anil entstehende Urethan nicht mit der wünschenswerten Sicherheit als solches erkannt ist. In der Konstitution scheinen alle gelben Anile gleich zu sein, wie aus der Grignardschen Reaktion hervorgeht, während das rote Anil mehr mit der Konfiguration der Äther übereinstimmt. Dieser Schluß findet noch eine Stütze durch die krystallographischen Untersuchungen. Hr. Dr. F. M. Jaeger in Zaandam hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Untersuchung einiger Anile und deren Derivate auszuführen. Von den Ergebnissen dieser Arbeit, wofür ich auch an dieser Stelle Hrn. Dr. Jaeger verbindlichst danke, sei nur kurz hervorgehoben (die einzelnen Messungen weiter unten), daß das gelbe Anil und das Anil aus Salicylaldehyd in vieler Hinsicht ziemlich nahe verwandt sind, und andererseits entsprechen in vielen Punkten die Krystalle des roten Anils denen des Methyläthers und dem Anil aus Anisaldehyd.

Hr. Dr. Jaeger hat auch weitere Untersuchungen in physikalisch-chemischer Richtung in Aussicht gestellt, die meine Versuche ergänzen sollen.

Die rote und gelbe Modifikation sind von H. Traube und F. Schmelting¹⁾ eingehend in krystallographischer Hinsicht studiert worden. Die früher als orientierende Messungen gegebenen Zahlen und deren Deutung erfahren dadurch einige Änderungen; bezüglich der Umwandlung der gelben in die rote Form wurde die interessante Tatsache festgestellt, daß sich die Paramorphose nach zwei verschiedenen krystallographischen Gesetzen vollziehen kann.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch das Anil des Salicylaldehyds und das des Anisaldehyds in zwei festen, krystallographisch verschiedenen Formen vorkommen.

o-Oxy-m-methyl-benzyliden-anilin. I. Gelbe Modifikation. Krystallform rhombisch-holoedrisch (bipyramidal). $a:b:c = 0.3732:1:0.4228$. Formen: $b = \{010\}$; $q = \{011\}$; $r = \{101\}$; $s = \{102\}$. $(010):(011) = 67^\circ 5'$, $(101):(10\bar{1}) = 82^\circ 53'$, $(102):(10\bar{2}) = 121^\circ 25'$, $(011):(\bar{0}11) = 45^\circ 20'$. Auf $\{010\}$ feine Streifung parallel $010/011$. Leicht spaltbar nach $\{100\}$ und $\{001\}$. Die Ebene der optischen Achsen liegt im Makropinakoid. Charakter der Doppelbrechung positiv.

II. Rote Modifikation. Krystallform monoklin-holoedrisch (prismatisch). $a:b:c = 1.5709:1:0.6330$. $\beta = 105^\circ 50'$. Formen: $b = \{010\}$; $c = \{001\}$; $p = \{110\}$; $q = \{011\}$. $(110):(1\bar{1}0) = 26^\circ 16'$, $(010):(011) = 57^\circ 40'$,

¹⁾ Friedrich Schmelting, Phil. Diss., Greifswald 1906.

(110):(011) = 69° 45', (001):(110) = 105° 50'. Auf {010} und {100} bemerkte man eine Streifung im Sinne der Klinoachse. Leicht spaltbar nach {010} und {001}. Ebene der optischen Achsen senkrecht zum Klinopinakoid. Die erste Bisectrix bildet mit der Vertikalachse einen Winkel von 44° 12'. In verdünnter Thouletscher Lösung von mittlerem Brechungsindex der Kristalle wurde auf {100} gemessen:

$$2 V_{\text{Na}} = 14^\circ 4'.$$

Charakter der Doppelbrechung negativ.

Pikrate. Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von gelöstem Anil und gelöster Pikrinsäure scheidet sich aus kalter Lösung ein goldgelbes Kristallpulver aus, aus warmer ein orangefarbenes. Durch Krystallisation aus heißem Alkohol erhält man schillernde Blättchen, die bei 196° schmelzen. Bei langsamem Erhitzen der hellen Modifikation färbt sich diese zwischen 160° und 170° orange.

Acetylierungsprodukt des *o*-Oxy-*m*-methylbenzyliden-anilins.

Nach mehrstündigem Kochen des Anils mit Essigsäureanhydrid und nachherigem Eingießen in Wasser erhält man ein *O*-Acetat, das außerdem ein Molekül Essigsäure fest gebunden enthält. Aus Ligroin oder Petroläther weiße Warzen oder Rosetten kleiner Nadelchen vom Schmp. 101°.

0.2197 g Sbst.: 8 ccm N (13°, 749 mm). — 0.1840 g Sbst.: 6.7 ccm N (15°, 761 mm). — 0.1417 g Sbst.: 0.3586 g CO₂, 0.0799 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 0.3042 g CO₂, 0.0676 g H₂O.

C₁₈H₁₉O₄N. Ber. C 69.02, H 6.07, N 4.46.
Gef. » 69.02, 69.13, » 6.28, 6.26, » 4.24, 4.27.

Methyläther des *o*-Oxy-*m*-methylbenzyliden-anilins.

In schlechter Ausbeute durch Behandeln des Anils mit Dimethylsulfat bei 40°, glatt aus dem methylierten Aldehyd und Anilin. Aus Petroläther in schönen, weißgelben, sehr durchsichtigen und platten Krystallen vom Schmp. 70°. Spez. Gewicht 1.166. Unlöslich und beständig in Alkali; wird durch Säuren sofort unter Gelbfärbung zerlegt.

Monoklin-prismatisch. a:b:c = 1.2792:1:1.0509. β = 76° 59'_{1/3}'. Formen: c = {001}; m = {110}; q = {011}; r = {101}. Der Habitus ist tafelig nach {001}, keine deutliche Spaltbarkeit. (001):(011) = 45° 39', (001):(110) = 81° 54', (110):(110) = 102° 31'.

0.2076 g Sbst.: 11.2 ccm N (17°, 768 mm).

C₁₅H₁₅ON. Ber. N 6.22. Gef. N 6.33.

o-Oxy-*m*-methyl-*α*-anilidoäthyl-benzol (Formel I auf S. 3470). Durch Einwirkung einer warmen, benzolischen Lösung des Anils auf

eine siedende ätherische Lösung von zwei Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid, Zersetzen mit Wasser und Ausäthern. Aus Ligroin farblose, fast rechteckige Blättchen, Schmp. 98°. Spez. Gewicht 1.107.

Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 0.2682:1:0.7254$. $\beta = 85^\circ 47'$. Formen: $b = \{010\}$; $m = \{110\}$; $a = \{100\}$; $q = \{011\}$; $s = \{012\}$; $c = \{001\}$. Dünnstafel nach $\{010\}$. $(010):(110) = 75^\circ 1\frac{1}{2}'$, $(010):(011) = 54^\circ 7'$, $(100):(011) = 86^\circ 35'$. Spaltbar nach $\{001\}$.

0.2596 g Sbst.: 13.8 ccm N (19°, 771 mm).

$C_{15}H_{17}ON$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.21.

o-Methoxy-*m*-methyl- α -anilidoäthyl-benzol (Formel IV). Aus Methylmagnesiumjodid und dem methylierten Anil. Aus Petroläther glasglänzende, stark lichtbrechende Krystalle. Schmp. 78°. Spez. Gewicht 1.098.

Rhombsch-bipyramidal. $a:b = 0.3301:1$. Formen: $c = \{001\}$; $a = \{100\}$; $b = \{010\}$; $m = \{110\}$ (klein). $(100):(110) = 18^\circ 16'$, $(110):(010) = 71^\circ 44'$. Gut spaltbar nach $\{100\}$ und $\{010\}$. Die optische Achsenebene ist $\{010\}$, mit der b -Achse als 1. Bisectrix. Kleine Achsenwinkel, starke Dispersion: $\rho > \nu$. Der scheinbare Achsenwinkel in Öl (1.54) ist für rotes Licht ca. 40° und für violett ca. 25°.

0.1898 g Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 772 mm).

$C_{16}H_{19}ON$. Ber. N 5.81. Gef. N 5.78.

o-Oxy-*m*-methyl- α -acetanilidoäthyl-benzol (Formel II). Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Grignard-Produkt des roten Anils ein Diacetat, das aber nicht fest werden will. Durch Verseifen mit alkoholischer Natronlauge bekommt man das Monacetat, das aus Ligroin in Warzen krystallisiert und bei 123° schmilzt.

0.2638 g Sbst.: 11.4 ccm N (10°, 772 mm).

$C_{17}H_{19}O_2N$. Ber. N 5.04. Gef. N 5.26.

o-Methoxy-*m*-methyl- α -acetanilidoäthyl-benzol (Formel III) entsteht entweder aus der vorigen Verbindung durch Methylierung oder aus der zweitletzten Verbindung durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid. Beide Male erhält man einen Sirup von der Farbe und Konsistenz des frischen Honigs.

0.3830 g Sbst.: 17.2 ccm N (15°, 768 mm).

$C_{18}H_{21}O_2N$. Ber. N 4.95. Gef. N 5.32.

o-Oxybenzyliden-anilin (Salhydranilid) ist schon mehrfach beschrieben, und die Krystalle sind von Duparc¹⁾ gemessen. Auch dieses Anil lässt sich in zwei festen Formen erhalten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 266, 140 [1891].

I. Aus Methylalkohol große, gelbe, platte Krystalle, Schmp. 50.5°; spez. Gew. 1.087. Rhombisch-bipyramidal. $a:b:c = 0.4729 : 1 : 0.2188$, Formen $o = \{111\}$, groß, und $b = \{010\}$, klein; $m = \{130\}$, fehlt meistens. $(111):(1\bar{1}1) = 22^\circ 28\frac{1}{2}'$; $(111):(1\bar{1}1) = 48^\circ 39'$. Keine deutliche Spaltbarkeit.

II. Durch Umkristallisieren der eben beschriebenen Form aus Ligroin erhält man meist die langen Nadeln der zweiten Modifikation, spez. Gew. 1.184. Monoklin-prismatisch. $a:b = 2.4641 : 1$; $\beta = 26^\circ 21\frac{1}{2}'$; schlecht meßbar. $(110):(110) = 47^\circ 15'$; $(110):(001) = 52^\circ 25'$; $(110):(001) = 26^\circ 21\frac{1}{2}'$. Starke Lichtbrechung.

Der Methyläther des Salhydranilids ist flüssig, erstarrt in einer Kältemischung und siedet unzersetzt bei 330—334°.

α -Anilido-*o*-äthylanisol entsteht aus voriger Verbindung mit Hilfe von Methylmagnesiumjodid; es krystallisiert aus Petroläther in schlecht ausgebildeten, nur annähernd meßbaren Krystallen in Form von Säulen mit rhombischem Querschnitt. Schmp. 46°; spez. Gew. 1.141.

Rhombisch-bipyramidal. $a:b:c = 0.884 : 1 : 0.465$. $t = \{110\}$; $m = \{320\}$; $p = \{210\}$; $n = \{520\}$; $q = \{011\}$. Langprismatisch nach der *c*-Axe. $(110):(1\bar{1}0) = 97^\circ 4'$; $(011):(0\bar{1}\bar{1}) = 49, 51'$. Keine deutliche Spaltbarkeit.

0.1386 g Sbst.: 7.6 ccm N (19°, 774 mm).

$C_{15}H_{17}ON$. Ber. N 6.17. Gef. N 6.42.

p-Methoxybenzal-anilin, Anishydranilid, Anisal-anilin. Bei der Krystallisation aus Ligroin beobachtet man auch hier das Auftreten zweier Formen¹⁾, zunächst scheiden sich dünne Blättchen aus, die allmählich in große Prismen übergehen, von diesen aufgezehrt werden. Der Schmelzpunkt beider liegt bei 63°.

I. Form: farblose, papierdünne, nicht meßbare, rechteckige Blättchen. Parallel der Längsrichtung sieht man im konvergent polarisierten Licht einen schwarzen Balken.

II. Form: farblose, gut entwickelte, sehr durchsichtige Krystalle. Monoklin-prismatisch. $a:b:c = 1.5745 : 1 : 0.8063$. $\beta = 65^\circ 21'$. Formen: $c = \{001\}$; $q = \{011\}$; $r = \{\bar{2}01\}$; $o = \{\bar{2}11\}$; $m = \{110\}$; $a = \{100\}$. Die Form $\{110\}$ ist vorherrschend, die Krystalle sind langprismatisch nach der *c*-Axe. Einige Winkelwerte: $(001):(100) = 65^\circ 21'$; $(001):(011) = 36^\circ 14'$; $(110):(1\bar{1}0) = 110^\circ 6\frac{1}{2}'$. Vollkommen spaltbar nach $\{001\}$, spez. Gew. 1.165.

Greifswald, Chemisches Institut.

¹⁾ Vergl. Ott, Mouatshefte **26**, 340 [1905].