

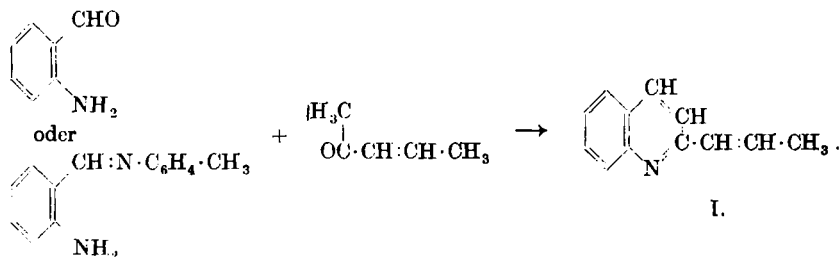
14. Walther Borsche und Fritz Sell: Zur Kenntnis der Aminobenzaldehyde.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

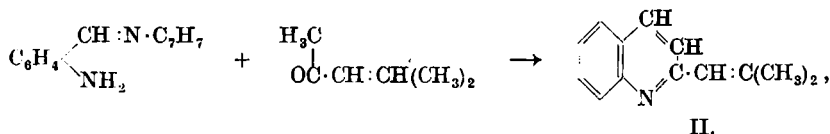
(Eingegangen am 18. September 1949.)

Es werden beschrieben Synthesen von 2-substituierten Chinolinen $C_9H_6N \cdot CH : CH \cdot R$ aus 2-Amino-benzaldehyd und α - β -ungesättigten Ketonen, „Schiffsche Basen“ aus Anhydro-tris-[2-amino-benzaldehyd], Anhydro-tris-[2-amino-veratrumaldehyd] und Anhydro-tris-[2-amino-piperonal], die Umwandlung von *N*-[2-Amino-benzal]-*p*-toluidin vom Schmp. 101° in ein Isomeres vom Schmp. 174°, die Darstellung von 3- und von 4-Amino-benzaldehyd durch katalytische Reduktion der entsprechenden Nitrobenzaldehyde, und einige Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit (Phototropie) Schiffscher Basen aus nitrierten aromatischen Aldehyden.

Zu den Versuchen, über die wir in der vorliegenden Abhandlung berichten, wurden wir veranlaßt durch den Wunsch, Äthylidenhomologe des Chinaldins von der allgemeinen Formel $C_9H_6N \cdot [CH : CH \cdot]_x \cdot CH_3$ zu gewinnen, in denen das endständige CH_3 nach entsprechenden Erfahrungen in der aliphatischen Reihe ähnlich reaktionsfähig sein mußte wie im Chinaldin selbst¹⁾. Die einfachste Verbindung dieser Art ist das bisher anscheinend noch unbekannte 2-Propenyl-chinolin (I), das sich aus *o*-Amino-benzaldehyd oder aus *N*-[2-Amino-benzal]-*p*-toluidin und Äthyliden-aceton folgendermaßen bilden sollte:

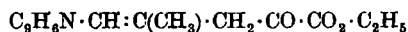


Es war uns aber im Sommer 1947, als wir mit unserer gemeinsamen Arbeit begannen, nicht möglich, uns die Ausgangsmaterialien für die Darstellung des Äthyliden-acetons in den erforderlichen Mengen zu verschaffen. Wir ersetzten es deshalb durch Mesityloxyd, von dem wir noch einen größeren Vorrat besaßen, und kamen so zu 2-Isobutenyl-chinolin (II):



¹⁾ Wir hätten unsere Versuche gern erst noch nach verschiedenen Richtungen vervollständigt. Da uns das aber aller Voraussicht nach nicht mehr möglich sein wird, veröffentlichen wir sie in der vorliegenden Form.

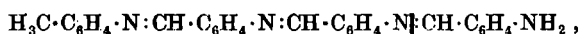
das sich in der Tat mit Oxalsäureester leicht zu 3-Methyl-4-chinoly-(2)-1-oxo-buten-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester (III)



III.

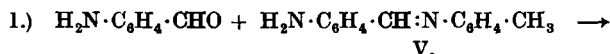
kondensieren ließ. Das gleiche hat Herr Dr. W. Doeller im hiesigen Institut für 2-Propenyl-benzoxazol, 2-Propenyl-naphthoxazol, 2-Propenyl-benzthiazol und 2-Propenyl-naphththiazol in noch nicht veröffentlichten Versuchsreihen nachgewiesen. Der aktivierende Einfluß der in einen heterocyclischen Kern eingebauten Atomgruppierung $\cdot\text{N}:\text{C}\cdot$ auf ein Methyl am C bzw. dessen Wasserstoffatome bleibt also erhalten, auch wenn zwischen Kern und Methyl Äthylenradikale eingeschaltet werden.

Die Kondensation von *N*-[2-Amino-benzal]-*p*-toluidin mit Mesityloxyd glückte uns erst, als wir ein Gemisch von beiden ohne Lösungsmittel mit etwas Piperidin einige Stunden zum Sieden erhitzten. Solange wir sie in Methanol mit Natronlauge zu erreichen versuchten, erhielten wir statt des 2-Isobutenylchinolins einen Stoff $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4$, der sich in schönen Krystallen aus dem Reaktionsgemisch abschied. Er erwies sich als das Azomethin aus Anhydrotris-[2-amino-benzaldehyd] und *p*-Toluidin (IV),

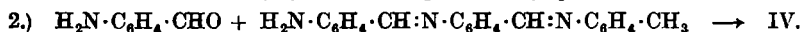


IV.

denn er enthielt noch eine diazotierbare Aminogruppe und entstand auch beim Verschmelzen von Anhydrotris-[2-amino-benzaldehyd] mit *p*-Toluidin. Er bildet sich vermutlich dadurch, daß ein Teil des 2-Amino-benzal-toluidins in der heißen alkalischen Lösung zu Toluidin und Aminobenzaldehyd hydrolysiert wird. Dieser reagiert dann mit unverändertem Aminobenzal-toluidin (V) in zwei Stufen:



V.



Benutzten wir unter denselben äußeren Bedingungen Piperidin als Kondensationsmittel, so entstand statt dessen zunächst ein schwerlösliches Isomeres des bei 101° schmelzenden *N*-[2-Amino-benzal]-*p*-toluidins (V) vom Schmp. 174°, ebenso beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Aminobenzal-toluidin mit aromatischen Aldehyden. Dieses Isomere ist schon 1940 im hiesigen Institut von Frl. Dr. M. Wagner-Roemmich erhalten worden, als sie das bei 101° schmelzende Aminobenzal-toluidin²⁾ mit Campher zu einem „Campho-chinolin“ zu kondensieren versuchte. Wir haben es aber erst jetzt näher untersucht. Da es bei der katalytischen Reduktion dasselbe *N*-[2-Amino-benzyl]-*p*-toluidin liefert wie das niedrigschmelzende Isomere,

²⁾ Von W. Borsche, W. Doeller u. M. Wagner-Roemmich wird der Schmp. 102° bis 103° angegeben (B. 76, 1101 [1943]).

kann es kaum etwas anderes sein als die ihm zugeordnete *trans*-Form. Diese wie auch IV haben wir aus dem bei 101° schmelzenden 2-[Amino-benzal]-*p*-toluidin nur bei Gegenwart von Carbonylverbindungen erhalten. Auf welchem Wege diese den Reaktionsverlauf beeinflussen, haben wir nicht mehr ermitteln können. Beide Reaktionen dürften durch das vorübergehende Auftreten von freiem 2-Amino-benzaldehyd im Reaktionsgemisch bedingt sein. Wir halten es deshalb nicht für ausgeschlossen, daß dafür die Lage des Gleichgewichts



von Bedeutung ist. Jedenfalls scheint uns aus der Existenz der beiden isomeren 2-Amino-benzal-toluidine zu folgen, daß es nicht gleichgültig ist, ob man Stoffe dieser Art durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen (also durch nachträgliche Veränderungen am fertigen Azomethin-Molekül) oder unmittelbar durch Kondensation des 2-Amino-aldehyds mit dem Amin gewinnt.

Mit 3-Amino-benzaldehyd und 4-Amino-benzaldehyd haben wir uns vor allem beschäftigt, um festzustellen, ob sie durch katalytische Reduktion der zugehörigen Nitroaldehyde ähnlich leicht zugänglich sind wie 2-Amino-benzaldehyd. Das ist in der Tat der Fall.

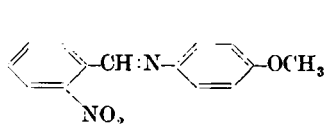
Solange wir bei der katalytischen Reduktion des 3-Nitro-benzaldehyds Methanol als Lösungsmittel verwandten, stießen wir allerdings auf Schwierigkeiten, weil sich, lange bevor 3 Mol. Wasserstoff verbraucht waren, auf dem Katalysator ein festhaftender Niederschlag abschied, der ihn unwirksam machte. Die Reduktion ließ sich jedoch glatt durchführen, als wir das Methanol durch Essigester ersetzten. Bei seinem Verdunsten blieb 3-Amino-benzaldehyd in farblosen, schnell verharzenden Nadeln zurück. Da er bisher noch nicht krystallisiert erhalten worden ist, haben wir ihn in Form seines lange bekannten Oxims identifiziert. Es ist auch aus 3-Nitro-benzaldehyd durch katalytische Reduktion unschwer zugänglich. Ebenso gut wie 3-Nitro-benzaldehyd selbst ließ sich auch *N*-[3-Nitro-benzal]-*p*-toluidin katalytisch zum Amin reduzieren. Bei der Reduktion der Nitroverbindung mit krystallisiertem Natriumsulfid in wäßrig-alkoholischer Lösung war dagegen das erhaltene *N*-[3-Amino-benzal]-*p*-toluidin so stark verunreinigt, daß wir es nur als *N*-Acetyl-Derivat aus dem Rohprodukt abscheiden konnten. [3-Acetyl-amino-benzal]-*p*-toluidin entsteht auch direkt, wenn man die Nitroverbindung in Acetanhydrid gelöst katalytisch reduziert.

Auch die Umwandlung von 4-Nitro-benzaldehyd in 4-Amino-benzaldehyd gelingt mühelos auf dem angegebenen Wege. Sein Toluidin-Derivat haben wir so bisher nur als nicht erstarrendes Öl bekommen und nicht mehr eingehender untersuchen können.

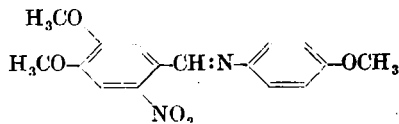
Die Chinolin-Synthesen mit [2-Amino-benzal]-anilinen, über die der eine von uns zusammen mit verschiedenen Mitarbeitern mehrfach berichtet hat³⁾, haben uns mit einer Reihe von [2-Nitro-benzal]-anilinen bekannt gemacht, die uns durch ihre große Lichtempfindlichkeit auffielen. Ihre ursprünglich gelbe

³⁾ W. Borsche u. J. Barthenheier, A. 548, 50 [1941]; W. Borsche, M. Wagner-Roemmich u. J. Barthenheier, A. 550, 160 [1942]; W. Borsche u. W. Ried, A. 554, 269 [1943]; W. Borsche, W. Doeller u. M. Wagner-Roemmich, B. 76, 1099 [1943].

Farbe vertieft sich schon im zerstreuten Tageslicht schnell in Braun bis Schwarzbraun. Durch Schmelzen oder Umkrystallisieren können die belichteten Präparate verlustlos wieder in die gelbe Form zurückverwandelt werden, zwei von ihnen, das [2-Nitro-benzal]-4-methoxy-anilin ([2-Nitro-benzal]-*p*-anisidin) (VI) und das [6-Nitro-veratryliden]-4-methoxy-anilin ([6-Nitro-veratral]-*p*-anisidin) (VII),



VI.



VII.

sogar schon durch längeres Aufbewahren unter Lichtabschluß. In flüssiger Form (geschmolzen oder gelöst) ändern sie im Licht ihre gelbe Farbe nicht. Der durch die Belichtung verursachte Farbenwechsel ist also an den festen Aggregatzustand gebunden und kann durch Verflüssigung rückgängig gemacht werden. Daraus folgt, daß er nicht durch eine intramolekulare Umlagerung hervorgerufen wird (durch Änderungen im Zusammenhang der Atome innerhalb des Moleküls), sondern durch Änderungen im Zusammenhang der Moleküle im Krystallgitter. Zu demselben Schluß ist, wie wir nachträglich fanden, auch C. Senier gekommen, der den von ihm zuerst beobachteten Farbenwechsel vieler Azomethine im Tageslicht eingehend studiert und für ihn die Bezeichnung Phototropie vorgeschlagen hat⁴⁾.

Beschreibung der Versuche.

Chinolinsynthesen.

2-Isobutenyl-chinolin (II).

a) Aus 2-Amino-benzaldehyd: 12.1 g (0.1 Mol) 2-Amino-benzaldehyd wurden mit der gleichen Menge Mesityloxyd und 40 ccm 10-proz. methanol. Natronlauge 8 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit 100 ccm *n* HCl und 60 ccm Äther durchgeschüttelt, von ausgeschiedenen Schmierem abfiltriert und das wäßr. Filtrat noch zweimal mit je 30 ccm Äther extrahiert. Den vereinigten Auszügen wurde die Chinolinbase mit verd. Salzsäure entzogen und schließlich bei 13 Torr destilliert. Die dabei zwischen 140° und 170° übergehende Hauptfraktion siedete bei nochmaliger Destillation bei 156–158°. Ausb. 7.2 g (etwa 40% d.Th.); gelbliches, eigentümlich aromatisch riechendes Öl.

$C_{13}H_{13}N$ (183.1) Ber. C 85.24 H 7.10 N 7.65 Gef. C 85.41 H 6.94 N 7.46.

Pikrat: Gelbe Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 172–173°.

$C_{13}H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ (412.1) Ber. C 55.33 H 3.89 Gef. C 55.43 H 4.08.

b) Aus *N*-[2-Amino-benzal]-*p*-toluidin: Eine Lösung von 5 g (0.025 Mol) Aminobenzal-toluidin in 25 g Mesityloxyd wurde mit 0.5 ccm Piperidin 2 Stdn. am Steigrohr gekocht und danach durch Destillation von leichtflüchtigen Anteilen befreit. Der schwerflüchtige Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat 2 mal i. Vak. destilliert. Sdp.₁₃ des so gereinigten Isobutenyl-chinolins 153–156°; Ausb. 3.2 g (70% d.Th.).

Schmp. des Pikrats 173.5°.

Umsetzungen mit 2-Isobutenyl-chinolin.

3-Methyl-4-chinoly-(2)-1-oxo-buten-(3)-carbonsäure-(1)-äthylester (III): In eine eisgekühlte Lösung von 2 g Kalium in 30 ccm Äther + 10 ccm absol. Alkohol

⁴⁾ C. 1909 I, 1654 und später.

wurden 7.5 g Oxalsäure-diäthylester eingetragen und nach $\frac{1}{2}$ Stde. 9.1 g (0.05 Mol) 2-Isobutenyl-chinolin, verdünnt mit 10 ccm Äther, unter gutem Umschütteln hinzugegropft. Das Ganze wurde vier Tage im Eisschrank verwahrt. Danach hatte es sich dunkelbraun gefärbt und einen bräunlichgelben Niederschlag abgeschieden, der sich z. Tl. in Krystalldrusen an den Gefäßwänden abgesetzt hatte. Er wurde nach dem Auswaschen mit Äther durch Verreiben mit 50 ccm eiskalter 4 n H_2SO_4 zerlegt, in der er sich bis auf einen geringen Rückstand mit gelbroter Farbe löste. Die Lösung wurde filtriert und danach unter guter Kühlung der Ester mit Ammoniak als voluminöser gelber Niederschlag gefällt. Aus Alkohol gelbe Nadelchen vom bleibenden Schmp. 131–132°; Ausb. 3.5 g (25% d. Th.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ (283.1) Ber. C 72.08 H 6.00 N 4.94 Gef. C 71.93 H 6.18 N 5.13.

2-Isobutyl-chinolin: 3.66 g 2-Isobutenyl-chinolin (0.02 Mol) in 50 ccm Methanol verbrauchten bei der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle sehr glatt 1 Mol Wasserstoff (etwa 470 ccm). Danach wurde der Katalysator abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand, ein gelbliches Öl, i. Vak. destilliert. Sdp.₁₄ 148–150°; Schmp. des Pikrats 162–163°, wie im Schrifttum angegeben.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (414.1) Ber. N 13.52 Gef. N 13.75.

6.7-Dimethoxy-2-isobutenyl-chinolin.

6.3 g 2-Nitro-veratrumaldehyd (0.03 Mol) in 150 ccm Methanol wurden mit Palladium-Tierkohle und Wasserstoff geschüttelt, bis 3 Mol (etwa 1900 ccm) davon absorbiert waren. Das Filtrat vom Katalysator wurde im Stickstoff-Strom auf etwa 60 ccm eingeeengt, nach Zugabe von 3.5 g Mesityloxyd und 20 ccm 10-proz. methanol. Natronlauge 8 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und wie oben unter a) aufgearbeitet. Dabei erhielten wir 3.5 g (40% d. Th.) der Chinolin-Verbindung als gelbliches, sehr zähflüssiges Öl vom Sdp.₁₃ 187–189°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ (243.1) Ber. N 5.76 Gef. N 5.72.

Das gut krystallisierende, gelbe Pikrat schmolz bei 204°.

6.7-Methylenedioxy-2-isobutenyl-chinolin.

Als Ausgangsmaterial für seine Gewinnung dienten uns 3.9 g 2-Nitro-piperonal (0.02 Mol), die wir wie bei der vorstehenden Verbindung angegeben verarbeiteten; Sdp.₁₃ des Rohproduktes 210–220°. Das gelbe Destillat erstarrte glasig; aus heißem Benzol kam es in gelblichweißen Kryställchen vom Schmp. 149° heraus.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ (227.1) Ber. N 6.16 Gef. N 6.27.

Pikrat: Ockergelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 188°.

2-Propenyl-chinolin (I).

12.1 g (0.1 Mol) 2-Amino-benzaldehyd wurden mit 9 g Äthyliden-aceton⁵⁾ und 30 ccm 10-proz. methanol. Natronlauge 6 Stdn. erwärmt (Wasserbad), dann aufgearbeitet wie für die Isobutenyl-Verbindung beschrieben. Das so erhaltene 2-Propenyl-chinolin bildete nach zweimaliger Destillation i. Vak. ein fast farbloses Öl von charakteristischem Geruch und dem Sdp.₁₃ 133–136°; Ausb. etwa 3.5 g.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ (169.1) Ber. C 85.20 H 6.50 Gef. C 85.02 H 6.69.

Das gut krystallisierende Pikrat schmolz bei 183°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (398.1) Ber. N 14.07 Gef. N 14.12.

Bei der katalyt. Reduktion lieferte I sehr glatt das seit langem bekannte 2-Propyl-chinolin, ein gelbliches Öl vom Sdp.₁₂ 133–135°; Schmp. des Pikrats 164°.

2-Styryl-chinolin.

Wir erhitzen ein Gemisch aus 2.1 g (0.01 Mol) N-[2-Amino-benzal]-p-toluidin, 15 g Benzalacetone und 0.5 g Piperidin 2 Stdn. im Ölbad auf 150°, lösten die Schmelze nach dem Erkalten in Äther und entzogen der Lösung die in ihr enthaltenen Basen durch Ausschütteln mit n HCl. Nach Zusatz der entsprechenden Menge Alkali wurden Toluidin

⁵⁾ Dargestellt nach der Vorschrift von V. Grignard u. M. Fluchaire (C. 1928 I, 1958); dabei haben wir die wasserfreie Oxalsäure ohne Nachteil durch die entsprechende Menge geschmolzenen Kaliumhydrogensulfats ersetzt.

und Piperidin mit Wasserdampf abgeblasen. Der nicht flüchtige Rückstand lieferte nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol 1.4 g (55% d. Th.) 2-Styryl-*chinolin* vom richtigen Schmp. 100°.

Versuche mit *N*-[2-Amino-benzal]-*p*-toluidin (V).

Anhydro-tris-[2-amino-benzal]-*p*-toluidin (IV).

a) Aus *N*-[2-Amino-benzal]-*p*-toluidin: Wenn man eine mit 10 ccm 10-proz. methanol. Natronlauge versetzte Lösung von 4.2 g (0.02 Mol) Aminobenzal-*p*-toluidin und 2 g (0.02 Mol) Mesityloxyd in 80 ccm Methanol unter Rückfluß sieden läßt, beginnt sie nach einiger Zeit stark glänzende blaßgelbe Kryställchen abzuscheiden. Nach 6-stdg. Kochen betrug ihre Menge etwa 2.7 g. Das auf $\frac{1}{4}$ seines Volumens eingeeingte Filtrat lieferte nach halbtägigem Kochen noch 0.3 g davon⁶⁾. Sie entstanden auch, als wir bei weiteren Ansätzen einmal die Natronlauge durch 0.5 g Piperidin, ein anderes Mal das Mesityloxyd durch die äquimolekulare Menge Benzalaceton ersetzten, dagegen nicht, als wir *N*-[2-Amino-benzal]-*p*-toluidin mit methanol. Natronlauge ohne Mesityloxyd oder Benzalaceton erhitzen.

Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Methanol schmolz der Stoff bei 188–189°; sein *N*-Gehalt und sein Mol.-Gew. entsprachen der Formel $C_{28}H_{24}N_4$.

$C_{28}H_{24}N_4$ (416.2) Ber. N 13.46 Mol.-Gew. 416.2 Gef. N 13.51, 13.32 Mol.-Gew. 424.

b) Aus Anhydro-tris-[2-amino-benzaldehyd]: 0.65 g (0.002 Mol) davon wurden mit 6.5 g *p*-Toluidin im Ölbad 4 Stdn. auf 140° erhitzt. Danach wurde das überschüss. Toluidin im Dampfstrom abdestilliert und der dunkelbraune Rückstand (nach längerem Kochen mit Tierkohle) aus Methanol umkrystallisiert. Hellgelbe Krystalle vom Schmp. 188°; Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Präparat unverändert; Ausb. 0.45 g.

Zum Nachweis der Aminogruppe wurde eine Lösung von 0.83 g (0.002 Mol) des Stoffes $C_{28}H_{24}N_4$ in 12 ccm 0.5 *n* HCl unter Eiskühlung mit 0.15 g Natriumnitrit in 3 ccm Wasser diazotiert. Die Diazolösung kuppelte mit α -Naphthol zu einer violettroten Oxyazoverbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 172° schmolz.

$C_{28}H_{28}ON_5$ (571.2) Ber. N 12.26 Gef. N 12.51.

Unter den gleichen Bedingungen (durch Erhitzen mit Mesityloxyd und methanol. Natronlauge) haben wir erhalten:

1.) 4-Methyl-anil des Anhydro-tris-[2-amino-veratrumaldehyds] aus dem 4-Methyl-anil des 2-Amino-veratrumaldehyds; gelbe Kryställchen vom Schmp. 247–248°.

$C_{34}H_{36}O_6N_4$ (596.3) Ber. N 9.39 Gef. N 9.25.

2.) 4-Methyl-anil des Anhydro-tris-[2-amino-piperonals] aus dem 4-Methyl-anil des 2-Amino-piperonals; ockergelbe Krystalle, die sich ab 260° dunkel färbten und zersetzten.

$C_{31}H_{24}O_6N_4$ (548.2) Ber. N 10.21 Gef. N 10.38.

Diazotierung des *N*-[2-Amino-benzal]-*p*-toluidins.

N-[2-Amino-benzal]-*p*-toluidin läßt sich unter den üblichen Bedingungen nicht glatt diazotieren, weil es durch Mineralsäuren zu leicht hydrolysiert wird, dagegen gut, wenn man wie folgt verfährt: Eine Lösung von 2.1 g (0.01 Mol) in der gerade erforderlichen Menge Dioxan wird bis zu beginnender Trübung mit Wasser und dann mit 0.7 g Natriumnitrit versetzt. Die dadurch verursachte Entmischung wird durch Alkohol beseitigt und das Ganze auf 0° abgekühlt; unter gutem Rühren werden 15 ccm eiskalter *n* H_2SO_4 hinzugegetropft. Die filtrierte Lösung kuppelten wir zur Hälfte mit Resorcin, zur Hälfte mit α -Naphthol. Ersteres lieferte einen braunen Farbstoff, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 192° schmolz.

$C_{20}H_{17}O_2N_3$ (331.1) Ber. N 12.68 Gef. N 12.81.

α -Naphthol gab einen tiefroten Farbstoff vom Schmp. 186°⁷⁾.

⁶⁾ In der Mutterlauge davon fand sich reichlich Toluidin.

⁷⁾ Die Diazotierung von 2-Amino-benzaldehyd, die bisher nur unter reichlicher Bildung von Nebenprodukten gelungen ist, verläuft glatt, wenn man eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1.2 g des Aldehyds in 12 ccm Methanol + 15 ccm *n* HCl in eine eiskalte Lösung von 0.7 g Nitrit in 5 ccm Wasser eintropfen läßt.

trans-*N*-[2-Amino-benzal]-*p*-toluidin.

Der Stoff wurde zuerst 1940 von Frl. Dr. Wagner-Roemmich erhalten, als sie 3.1 g (0.02 Mol) Campher mit der äquiv. Menge *N*-[2-Amino-benzal]-*p*-toluidin (4.2 g) vom Schmp. 101° und einigen Tropfen Piperidin 10 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzte, dann Campher und Piperidin mit Wasserdampf abtrieb und das zurückgebliebene braune Öl nach dem Erstarren aus Alkohol umkrystallisierte.

Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 173–174°; Ausb. 3.8 g.

$C_{14}H_{14}N_2$ (210.1) Ber. C 79.95 H 6.72 N 13.33 Mol.-Gew. 210.1
Gef. C 80.21 H 6.36 N 13.39, 13.26 Mol.-Gew. 214.

Jetzt haben wir gefunden, daß derselbe Stoff sich ausscheidet, wenn man 2.1 g 2-Amino-benzal-*p*-toluidin vom Schmp. 101° in 20 ccm Alkohol einige Stunden mit der äquimolekularen Menge Mesityloxyd (oder Zimtaldehyd oder Benzaldehyd) und etwas Piperidin erhitzt. Ausb. nach 2 Stdn. etwa 0.6 g, nach 6 Stdn. etwa 0.8 g; Schmp. 174°.

$C_{14}H_{14}N_2$ (210.1) Ber. N 13.33 Mol.-Gew. 210.1 Gef. N 13.33 Mol.-Gew. 212.

Ersetzt man das Piperidin durch methanol. Natronlauge, so scheidet sich nach 2 Stdn. beim Erkalten der Stoff vom Schmp. 173–174° als gelbliches Krystallpulver aus, bei längerem Erhitzen an seiner Stelle allmählich Anhydro-tris-[2-amino-benzal]-*p*-toluidin vom Schmp. 188–189°.

trans-*N*-[2-Acetylamino-benzal]-*p*-toluidin: 0.42 g des Amins vom Schmp. 174° werden unter gelindem Erwärmen in 2 ccm Acetanhydrid gelöst, die Lösung bei Raumtemperatur eingedunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet danach farblose Nadeln vom Schmp. 194°.

$C_{16}H_{16}ON_2$ (252.1) Ber. N 11.11 Gef. N 11.21.

Die genau ebenso gewonnene *cis*-Verbindung schmilzt bei 146–147°.

$C_{16}H_{16}ON_2$ (252.1) Ber. N 11.11 Gef. N 11.14.

N-[2-Amino-benzyl]-*p*-toluidin: In zwei Parallelversuchen wurden je 1.05 g der beiden isomeren Aminobenzal-toluidine in 30 ccm Methanol mit Palladium-Bariumsulfat-Katalysator bis zur Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff hydriert. Beim Eindampfen der filtrierten Lösung blieb beidemal ein schnell erstarrendes Öl zurück, das nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 63° schmolz. Das zugehörige Monoacetyl-Derivat bildete farblose Nadelchen vom Schmp. 183°.

$C_{16}H_{18}ON_2$ (254.1) Ber. N 11.02 Gef. N 10.87.

Versuche mit 3-Amino-benzaldehyd und *N*-[3-Amino-benzal]-*p*-toluidin.
3-Amino-benzaldehyd.

Darstellung durch katalyt. Reduktion von 3-Nitro-benzaldehyd: 3 g. (0.02 Mol) durch Destillation i. Vak. gereinigten 3-Nitro-benzaldehyds, die in 100 ccm Essigsäureäthylester gelöst waren, verbrauchten beim Schütteln mit 0.5 g Palladium-Bariumsulfat und Wasserstoff sehr glatt 1340 ccm von letztgenanntem. Die Lösung blieb bis zum Schluß klar, färbte sich jedoch beim Einengen, auch wenn dieses im Wasserstoffstrom unter vermindertem Druck vorgenommen wurde, schnell dunkelbraun und schied beim Erkalten ein braunes, lackartig erstarrendes Harz ab. Erst als wir den Essigester bei –3° freiwillig verdunsten ließen, begannen sich, als etwa noch 25 ccm davon vorhanden waren, aus ihm gelbliche Nadeln abzusetzen. Sie schmolzen bei 28–30°, hielten sich aber auch bei Temperaturen unter 0° nur einige Stunden unverändert. Bei Zimmertemperatur zerflossen sie schnell zu einem braunen Harz.

3-Amino-benzaldehyd-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazon: Sein Hydrochlorid fiel als hellbrauner Niederschlag aus, als wir beim vorstehenden Versuch 20 ccm des Filtrats vom Katalysator mit der ber. Menge 2.4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung erwärmten. Durch Umlösen aus pyridinhaltigem Alkohol gewannen wir daraus die freie Base; sie schmolz bei 232°.

$C_{13}H_{11}O_4N_5$ (301.1) Ber. N 23.25 Gef. N 23.03.

3-Amino-benzaldoxim: 30 ccm des Filtrats vom Katalysator (s. oben) wurden auf etwa 10 ccm eingeeengt, mit 10 ccm Pyridin und 7 ccm Hydroxylamin-hydrochlorid

versetzt, nach dem Absieden des Essigesters noch $\frac{1}{2}$ Stde. weiter gekocht, eingedampft und der Rückstand mehrfach aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. übereinstimmend mit den Angaben des Schrifttums 88°.

Der gleiche Stoff entstand bei der katalyt. Reduktion des 3-Nitro-benzal-doxims in Essigester, letzteres aus 3 g *m*-Nitro-benzaldehyd und 1.4 g Hydroxylaminhydrochlorid in 15 ccm Pyridin bei 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad.

N-[3-Amino-benzal]-*p*-toluidin.

2.4 g (0.01 Mol) der zugehörigen Nitroverbindung⁹⁾ in 75 ccm Essigester wurden, wie mehrfach beschrieben, katalyt. zum Amin reduziert. Die Verbindung blieb beim Abdestillieren des Essigesters als dickflüssiges, langsam erstarrendes Öl zurück und krystallisierte danach aus wenig Methanol in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 87–88°.

$C_{14}H_{14}N_2$ (210.1) Ber. N 13.33 Gef. N 13.42.

Eine Probe davon wurde bei Raumtemperatur mit der gerade zur Lösung ausreichenden Menge Acetanhydrid verrieben. Das Gemisch erstarrte nach wenigen Minuten zu einem Brei farbloser Nadelchen von *N*-[3-Acetamino-benzal]-*p*-toluidin, die nach dem Umlösen aus Methanol bei 153° schmolzen.

$C_{16}H_{16}ON_2$ (252.1) Ber. N 11.11 Gef. N 11.28.

Derselbe Stoff entstand auch bei der katalytischen Reduktion von *N*-[3-Nitro-benzal]-*p*-toluidin (0.48 g) in Acetanhydrid mit 3 Mol. Wasserstoff und bei der Acetylierung des stark verunreinigten Rohproduktes, das wir bei der Reduktion der Nitroverbindung mit kryst. Natriumsulfid in wäbr.-alkohol. Lösung erhalten hatten.

Versuche mit 4-Amino-benzaldehyd.

Darstellung durch katalytische Reduktion von 4-Nitro-benzaldehyd: Wir lösten 3 g der Nitroverbindung⁹⁾ in 50 ccm Methanol und schüttelten nach Zugabe von 0.5 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator mit Wasserstoff von Atmosphärendruck. Die ber. Menge davon war nach 2 Stdn. verbraucht¹⁰⁾. Danach wurden 20 ccm der filtrierten Lösung stark eingeeengt und daraus durch Verrühren mit 12 ccm *n* HCl das Hydrochlorid des 4-Amino-benzaldehyds als rotes Pulver abgeschieden. Es wurde in etwas Eiswasser aufgeschwemmt und mit verd. Natronlauge zerlegt. Der freie Aldehyd schied sich dabei als gelbliches Öl aus. Beim Verdunsten seiner mit Kaliumcarbonat getrockneten äther. Lösung blieb er in den bereits bekannten hellgelben Krystallen vom Schmp. 68–69° zurück. Nach einigen Stunden hatten sie sich gebräunt und in ein glasig erstarrtes, hochschmelzendes Harz verwandelt, wie man es auch erhält, wenn man das Filtrat vom Katalysator unmittelbar eindampft.

4-Amino-benzalaldoxim, farblose Kryställchen vom Schmp. 124°¹¹⁾, gewannen wir sowohl aus 15 ccm des Filtrats vom Katalysator (s. oben) durch 1-stdg. Kochen mit 0.7 g Hydroxylaminhydrochlorid und einigen Tropfen Pyridin, Einengen und Anspritzen mit Wasser als auch durch katalyt. Hydrierung von 4-Nitro-benzalaldoxim unter den oben angegebenen Bedingungen.

4-Amino-benzaldehyd-[2.4-dinitro-phenyl]-hydrazon wird aus dem Filtrat vom Katalysator (s. oben) durch Erwärmen mit 2.4-Dinitro-phenylhydrazin und Salzsäure zunächst als Hydrochlorid erhalten, das man durch Krystallisation aus Pyridin zerlegt. Es schmilzt und zersetzt sich danach bei 281°.

$C_{13}H_{11}O_4N_5$ (301.1) Ber. N 23.25 Gef. N 23.46.

⁹⁾ Sie scheidet sich in derben, gelben Krystallen aus, wenn man 15.1 g 3-Nitro-benzaldehyd in 45 ccm siedenden Alkohols mit 10.7 g *p*-Toluidin zusammenbringt, und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel bei 99°.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240.1) Ber. N 11.66 Gef. N 11.73.

¹⁰⁾ Gewonnen aus 4-Nitro-benzylchlorid nach dem Verfahren von Barrow (Journ. chem. Soc. London 119, 212 [1921]); das Rohprodukt wurde durch Dampfdestillation gereinigt und besaß danach den richtigen Schmp. 106°.

¹¹⁾ Die ersten $\frac{2}{3}$ bereits nach $\frac{1}{2}$ Stde; es wird also wohl leicht möglich sein, 4-Hydroxylamino-benzaldehyd zu isolieren, wenn man die Reduktion rechtzeitig abbricht.

¹²⁾ R. Walther u. O. Kausch, Journ. prakt. Chem. [2] 56, 122 [1897].

Versuche über die Lichtempfindlichkeit der Nitrobenzal-aniline.

[2-Nitro-benzal]-*p*-anisidin (VI): 7.5 g (0.05 Mol) 2-Nitro-benzaldehyd in 30 ccm Alkohol werden einige Minuten mit 6 g *p*-Anisidin gekocht. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert daraus das Azomethin in leuchtend gelben Blättern, die nach dem Umkrystallisieren bei 83° schmelzen; Ausb. 12 g. Werden sie einige Zeit dem Tageslicht ausgesetzt, so färben sie sich grünstichig schwarz, ohne ihren Schmelzpunkt zu ändern. Schmelze und Lösung der schwarzen Krystalle sind gelb, behalten diese Farbe auch im Tageslicht und scheiden den gelösten Stoff in der ursprünglichen gelben Form wieder ab.

Auch bei 12-stdg. Aufbewahren im Dunkeln werden die im Licht geschwärzten Krystalle wieder gelb, lassen sich danach im Licht erneut schwärzen usw. Es schien uns allerdings, als ob bei mehrfacher Wiederholung des Versuches mit demselben Präparat das Vergilben der dunklen Form jedesmal längere (etwa die doppelte) Zeit erforderte als vorher.

2-Amino-benzal-*p*-anisidin: Eine siedende Lösung von 12.8 g der Nitroverbindung VI in 50 ccm Alkohol wurde mit einer heißen Lösung von 32 g kryst. Natriumsulfid in 25 ccm Wasser + 25 ccm Alkohol anteilweise versetzt. Nach Ablauf der lebhaften Reaktion wurde das Amin durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser möglichst vollständig abgeschieden; aus Alkohol hellgelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 121 bis 122°, die auch bei längerem Verweilen im Tageslicht ihr Aussehen nicht veränderten.

$C_{14}H_{14}ON_2$ (226.1) Ber. N 12.34 Gef. N 12.51.

Bei früheren Gelegenheiten haben wir bereits als phototrop beschrieben: *N*-[2-Nitro-benzal]-*p*-toluidin¹²⁾, *N*-[2-Nitro-veratral]-*p*-toluidin¹³⁾, *N*-[6-Nitro-veratral]-*p*-toluidin¹⁴⁾, *N*-[6-Nitro-piperonyliden]-*p*-toluidin¹⁵⁾.

Jetzt haben wir außer *N*-[2-Nitro-benzal]-*p*-anisidin (s. oben) noch folgende, bisher unbekannte Azomethine durch Vereinigung ihrer Komponenten in siedendem Alkohol dargestellt und auf ihre Lichtempfindlichkeit geprüft, indem wir sie fein gepulvert in dünner Schicht auf Uhrgläsern ausbreiteten und sie im Juli von 11 bis 13 Uhr dem Sonnenlicht aussetzten. Dabei erwiesen sich als phototrop:

[6-Nitro-veratral]-*p*-anisidin: Gelbe Nadeln vom Schmp. 140°, nach Belichtung schwarzbraun, im Dunkeln wieder gelb;

[6-Nitro-piperonyliden]-*p*-anisidin: Orangegelbe Blättchen vom Schmp. 132°, nach Belichtung bleibend schwarz;

[2-Nitro-benzal]-*p*-phenetidin: Gelbe Blättchen vom Schmp. 86–87°, nach Belichtung dunkelbraun;

[2-Nitro-benzal]-*o*-anisidin: Rotgelbe Krystalle vom Schmp. 63–64°, nach Belichtung braun;

[2-Nitro-benzal]-*o*-nitro-anilin: Blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 179°, nach Belichtung dunkelgelb;

[2-Nitro-benzal]-3-nitro-anilin: Ockergelbe Krystalle vom Schmp. 167°, nach Belichtung braun;

[2-Nitro-benzal]-4-nitro-anilin: Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 149°, nach Belichtung hellbraun;

[2-Nitro-benzal]-naphthylamin-(1): Grünlichgelbe Krystalle vom Schmp. 119 bis 120°, nach Belichtung braun;

[2-Nitro-benzal]-naphthylamin-(2): Gelbe Krystalle vom Schmp. 97–98°, nach Belichtung braun;

[2-Nitro-benzal]-4-amino-diphenyl: Stark glänzende gelbe Blättchen vom Schmp. 85°, nach Belichtung dunkelgrün.

Einige Vorversuche, die wir leider nicht mehr weiter ausbauen konnten, zeigten uns ferner, daß für die Lichtempfindlichkeit der [*o*-Nitro-benzal]-aniline erwartungsgemäß nicht nur die *o*-Nitro-benzal-Reste maßgebend sind, sondern beide Hälften der Azomethin-Moleküle (*N*-[6-Nitro-piperonyliden]-*p*-toluidin wird im Sonnenlicht schneller geschwärzt als das 4-*p*-Anisidin-Derivat) und die Lichtquelle (*N*-[2-Nitro-benzal]-*p*-toluidin färbt sich im Sonnenlicht schneller dunkel als im UV-Licht der Analysen-Quarzlampe).

¹²⁾ B. 76, 1101, Anm. 7 [1943].

¹³⁾ B. 76, 1013 [1943].

¹⁴⁾ A. 548, 55 [1941].

¹⁵⁾ A. 548, 53 [1941].

Als nicht phototrop erwiesen sich unter den angewandten Bedingungen:

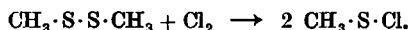
- N*-[3-Nitro-benzal]-*p*-toluidin: Hellgelbe verfilzte Nadelchen vom Schmp. 99°;
 [3-Nitro-benzal]-*p*-anisidin: Grünlichgelbe Nadelchen vom Schmp. 83°;
 [3-Nitro-benzal]-naphthylamin-(1): Citronengelbe Kryställchen vom Schmp. 103°;
 [3-Nitro-benzal]-naphthylamin-(2): Gelbe Nadelchen vom Schmp. 96–97°;
N-[4-Nitro-benzal]-*p*-toluidin: Leuchtendgelbe Spieße vom Schmp. 124°;
 [2-Nitro-benzal]-anthranilsäure: Gelbe Kryställchen vom Schmp. 173°;
 [2-Nitro-benzal]-2-amino-pyridin: Blaßgelbes Pulver vom Schmp. 122°.

15. Herbert Brintzinger, Karl Pfannstiel, Hubert Koddebusch und Karl-Erich Kling: Über Alkylschwefelchloride und Halogenalkylschwefelverbindungen.

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Jena.]
 (Eingegangen aus Heidenheim/Brenz am 29. September 1949.)

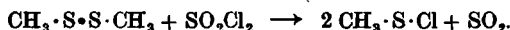
Es wird die Darstellung von Alkylschwefelchloriden und Halogenalkylschwefelverbindungen beschrieben.

Methylschwefelchlorid (I), die bisher noch nicht beschriebene Grundverbindung der aliphatischen Schwefelchloride läßt sich durch Chlorieren von Dimethyldisulfid mit Chlor bei –15° bis –20° gewinnen:



I.

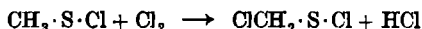
Chloriert man bei höheren Temperaturen, so erhält man ein Gemisch verschiedener, insbesondere hochsiedender Chlorierungsprodukte. Auch mit Sulfurylchlorid reagiert Dimethyldisulfid bei –15° bis –20° unter Bildung von Methylschwefelchlorid nach der Gleichung:



Diese Reaktion verläuft unter beträchtlicher Wärmeabgabe; um sie thermisch besser regulieren zu können, verdünnt man das Dimethyldisulfid mit einem Lösungsmittel, am besten mit 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan.

Methylschwefelchlorid ist eine sehr reaktionsfähige Verbindung. Schon durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, ganz besonders aber beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, wobei es bei etwa 60° siedet, bilden sich höhersiedende Produkte. Das Methylschwefelchlorid färbt sich hierbei rot.

Das durch den Besitz zweier endständiger Chloratome besonders interessante und für verschiedene Synthesen verwendbare Chlormethylschwefelchlorid (II) stellten wir dar entweder durch Chlorieren von Methylschwefelchlorid mit Chlor bei 0°:



II.

bzw. durch Einleiten von Chlor in Dimethyldisulfid zunächst bei –15° bis –20°, dann bei etwa 0° bis zur Aufnahme der jeweils entsprechenden Menge Chlor,