

Eine neue Reihe organischer Diamine;

von *Hugo Schiff*.

Zweite Abtheilung.

Im ersten Theile dieser Abhandlung (diese Annalen III. Supplementbd. S. 343) haben wir namentlich die Producte der Einwirkung verschiedener Aldehyde auf Anilin ausführlicher besprochen *) und zugleich angedeutet, dafs auch andere Monamine und Polyamine zur Bildung analoger Verbindungen

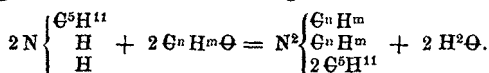
*) Nachträglich ist hier noch des Pyroschleimsäurealdehyds, des Furfurols, zu erwähnen. Dafs dasselbe auf Anilin einwirkt, ist zuerst von Stenhouse (diese Annalen LXXIV, 282) beobachtet und diese Reaction in den letzten Jahren nochmals von Persoz (Rep. ch. appl. II, 220) studirt worden. Er erhielt eine rothe harzige Substanz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Letztere Lösung ertheilt Wolle und Seide eine wenig beständige rothe Farbe. Die Substanz ist nicht analysirt worden, aber die Bildung des Furfuramids bei Einwirkung des Ammoniaks auf Furfurol läfst vermuthen, dafs auch die Reaction mit Anilin derjenigen der anderen Aldehyde analog sei. Hiermit steht aber eine Beobachtung von Wurtz (Ann. ch. phys. [3] XXX, 443) nicht im Einklang, wonach die Reaction des Furfurols mit Methylamin und Aethylamin derjenigen mit Ammoniak nicht analog wäre. Die Einwirkung des Furfurols auf organische Basen wäre hiernach einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Bezüglich der Metallverbindungen der vom Anilin sich ableitenden Aethylidénbasen ist nachzutragen, dafs beide sich leicht mit den Cyanverbindungen des Eisens zu Doppelsalzen vereinigen. Man erhält dieselben durch Fällung der Salze beider Basen mittelst gelben oder rothen Blutlaugensalzes als kalifreie flockige Niederschläge. Die schmutziggelbe Verbindung, welche man erhält, wenn man eine Lösung des Chlorhydrats von Diäthylidén-difenamin mit Blutlaugensalz fällt, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren; im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet giebt sie bei 110° kein Wasser mehr ab. Gegen 130° entzündet sie sich von selbst und verglimmt wie Zunder, unter Zurück-

dungen Veranlassung gäben. In den folgenden Zeilen theilen wir einige hierauf bezügliche Resultate mit.

Derivate des Amylamins.

Die Aldehyde wirken auf das Amylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und es findet dabei Wärmeentwicklung und Wasserausscheidung statt, nach der Gleichung



Bei der Einwirkung des *Oenanthols* erhält man eine ölige Flüssigkeit, welche man nach der früher angegebenen Methode reinigt und trocknet. Im reinen Zustande ist die Verbindung eine gelbe Flüssigkeit, von schwach ranzigem Geruch und bitterem Geschmack. Die Analyse erwies sie als:

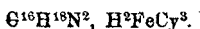


	berechnet		gefunden
24 C	288	78,7	78,83
50 H	50	13,7	13,90
2 N	28	7,6	—
	366	100,0.	

Die Verbindung ist destillirbar, aber es zersetzt sich dabei stets ein Theil. Basische Eigenschaften fehlen; Verbindungen mit den Chlormetallen konnten nicht erhalten werden.

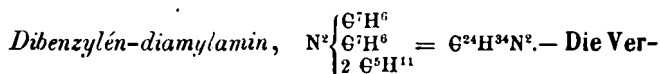
Die Einwirkung des *Bittermandelöls* auf Amylamin verläuft ganz ähnlich. Es wurden etwa 20 pC. des angewandten Amylamins an ausgeschiedenem Wasser erhalten; würde

lassung von 8,2 pC. Eisenoxyd. Diese Menge Eisenoxyd entspricht der Formel:



Die Verbindung zersetzt sich bei längerem Auswaschen, wird braun und giebt immer mehr Ferrocyanwasserstoff ab.

sämmtlicher typische Wasserstoff der Base als Wasser eliminiert, so müßten sich 20,8 pC. ausscheiden. Die entstandene Verbindung ist also, analog der vorhergehenden, das Diamin :



bindung stellt ein dickes Oel dar ; sie hat eine dunklere Farbe als die Oenanthylverbindung und bräunt sich bei höherer Temperatur. Ein Theil destillirt ; das Destillat ist indessen mit Zersetzungsproducten gemengt. Basische Eigenschaften sehr wenig hervortretend ; wurde die Verbindung einen Tag lang in verschlossenem Rohr auf 150° erhitzt, so färbte sie sich dunkelbraun, ohne sich indessen in eine stärkere Base umzuwandeln.

Derivate des Toluidins.

Wie wohl zu erwarten war, wiederholen sich für diese Base so ziemlich die Verhältnisse, welche im ersten Theil für das Anilin dargelegt wurden. Wir begnügen uns daher hier mit einer kürzeren Uebersicht der hauptsächlichsten Resultate. Die Einwirkung der Aldehyde geht auch bei dieser Base schon bei mittlerer Temperatur vor sich, aber weit weniger energisch und somit auch unter weit geringerer Wärmeentwicklung. Im Wasserbade gehen sämmtliche Reactionen schon unter 100° mit großer Leichtigkeit von statten.

Die Einwirkung des *Acetaldehyds* liefert zunächst eine braune Harzmasse, welche man nach der Behandlung mit verdünnter Essigsäure in Alkohol löst. Bei langsamem Verdunsten erhält man eine erste gelbliche und eine zweite etwas dunklere warzige Krystallisation ; die dritte Krystallisation ist stark gefärbt, der Rückstand liefert bei vollständigem Abdampfen ein rothes Harz. Die Krystallwarzen bestehen aus :

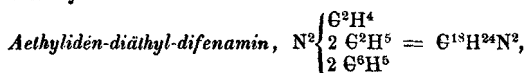
Diethylidén-ditolamin, $\text{N}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^4 \\ \text{C}^2\text{H}^4 \\ 2 \text{C}^7\text{H}^7 \end{array} \right. = \text{C}^{18}\text{H}^{22}\text{N}^2$. — Die Ver-

bindung schmilzt gegen 60° . Die bei Siedehitze gesättigte weingeistige Lösung scheidet also zuerst Tropfen aus, welche bei fernerer Abkühlung krystallinisch erstarren. Mit den stärkeren Säuren bilden sich sogleich rothe Verbindungen, welche in Weingeist sehr löslich sind, daraus aber nicht in krystallinischer Form erhalten werden können. In Wasser sind die Salze unlöslich; gröfsere Wassermengen entziehen allmählig die Säure. Die Chlorverbindung verbindet sich mit den Chloriden von Gold, Platin und Quecksilber zu krystallinischen Niederschlägen. Das Chloroplatinat gleicht dem aus concentrirterer Lösung rasch gefällten Platinsalmiak; die Zusammensetzung ist



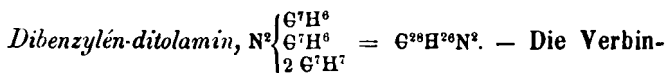
Der oben erwähnte, nach der dritten Krystallisation bleibende rothe harzige Rückstand färbt sich mit oxydirenden Agentien violett und präcipitirt in salzsaurer weingeistiger Lösung die Metallchloride. Der Platingehalt des Chloroplatinats (gegen 22 pC.) scheint darauf hinzudeuten, dafs sich hier wie bei dem Anilin noch eine zweite Base bildet *).

*) In der ersten Abtheilung wurden die complexen Amide beschrieben, welche bei Einwirkung des Oenanthols und des Benzaldehyds auf Aethylanilin entstehen. Es wurde nun auch das Derivat des Acetaldehyds erhalten. Das



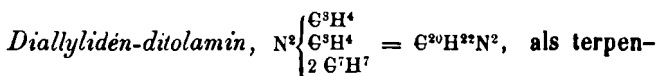
welches in der Zusammensetzung nur durch H^2 von obiger Toluylverbindung differirt, ist eine dicke, geruchlose, bittere Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Das Chloroplatinat hat die Zusammensetzung $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{N}^2, \text{HPtCl}^2$. Mit den stärkeren Säuren bilden sich durch viel Wasser zersetzbare sehr lose Verbindungen.

Bei der Einwirkung des *Benzaldehyds* auf Toluidin bei 100° erhält man ein gelbes Oel, welches bei der Reinigung eine gelbliche krystallinische Verbindung liefert. Diese ist das



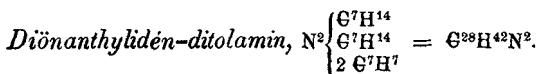
ung schmilzt schon unter 100°. — Sie verbindet sich nicht mit den Chlormetallen und besitzt keine basischen Eigenschaften. Man kann sie aber in eine wirkliche Base verwandeln, wenn man sie einen Tag lang in verschlossenem Rohr auf 160° erhitzt. Die Masse erstarrt dann zu gelben Nadeln, welche erst bei 120 bis 125° schmelzen und sich mit stärkeren Säuren, so wie auch mit den Metallchloriden verbinden. Das Chloroplatinat hat die Zusammensetzung $\text{C}^{28}\text{H}^{26}\text{N}^2, \text{HPtCl}^3$. Es ist also hier das Aldehydradical Benzylén $\text{C}^7\text{H}^{6\beta}$ in Glycolradical Toluylén $\text{C}^7\text{H}^{6\alpha}$ übergeführt. Auffallend ist, dafs eine solche Umwandlung bei der entsprechenden Amylverbindung nicht erzielt werden konnte. Will man sich hier eine Hypothese erlauben, so wäre es vielleicht die, dafs die mit stärkeren basischen Eigenschaften begabten Alkoholradicale der Fettsäuregruppe zu den Aldehydresiduen eher in einem Gegensatze wie Base zu Säure stehen und somit diese Residuen fester binden, als die schwächer basischen aromatischen Alkoholradicale. Die letzteren würden das Aldehydresiduum einem Angriffe leichter preisgeben.

Das *Acroléin* liefert mit dem Toluidin das



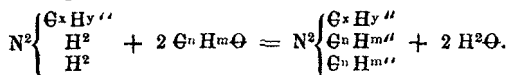
tinähnliche, leicht schmelzbare Substanz von schwach basischen Eigenschaften. Die salzsaure alkoholische Lösung giebt mit Platinchlorid gelbes flockiges $\text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{N}^2, \text{HPtCl}^3$. — Das Toluidinderivat des *Oenanthaldehyds* bildet eine gelbe ölige Flüssigkeit, von schwachem Oenantholgeruch; basische Eigen-

schaften fehlen gänzlich. Das Product wurde nicht analysirt, aber Analogie und auch die Menge ausgeschiedenen Wassers bezeichnen die Verbindung als :

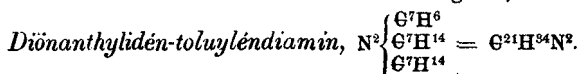


Derivate des Toluyléndiamins.

Die bisher dargelegten Resultate beziehen sich nur auf monotype Amine. Zur Entscheidung der Frage, ob die Aldehyde in analoger Weise auch auf Diamine einwirken, diente das von Collin und Coblenz in St. Denis zuerst dargestellte und von A. W. Hofmann näher untersuchte Toluyléndiamin, $\text{N}^2(\text{C}^7\text{H}^{6''} \cdot \text{H}^2 \cdot \text{H}^2)$. Das zu meinen Versuchen dienende wohlkrystallisirte Präparat stammte von derselben Portion, welche auch zu Hofmann's Untersuchungen diente. Es zeigte sich, dafs auch hier der typische Wasserstoff der Base mit Leichtigkeit als Wasser eliminirt und durch die ditypen Aldehydresiduen ersetzt wird. Während indessen zwei Molecule Aldehyd sich mit zwei Moleculen eines primären Monamins umsetzen, findet bei den primären Diaminen directe Einwirkung auf ein einziges Molecul statt, und zwar nach der Gleichung :



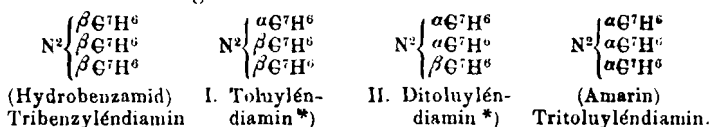
Oenanthaldehyd wirkt auf Toluyléndiamin schon bei mittlerer Temperatur ein; die Reaction erfolgt sehr allmählig und nahezu ohne Wärmeentwicklung. Im Wasserbade bei 100° ist die Bildung der neuen Verbindung sehr rasch vollendet. Hat man einen kleinen Ueberschufs der Base angewandt und die Verbindung auf die gewöhnliche Weise gereinigt, so erhält man schliesslich eine sehr dicke Flüssigkeit, nämlich das



	berechnet		gefunden
21 C	252	80,25	80,12
34 H	34	10,83	10,96
2 N	28	8,92	—
	314	100,00.	

Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich übrigens auch nur wenig in Weingeist. Die letztere gelbe Lösung zeigt einen Dichroismus ähnlich demjenigen der Uransalze. Basische Eigenschaften treten nur sehr wenig hervor. Mit Säuren übergossen wird die Verbindung dickflüssiger und dunkler und löst sich nun mit blutrother Farbe in Weingeist. Viel Wasser entzieht die Säure gänzlich.

Die Einwirkung des Benzaldehyds auf das Toluyléndiamin erlaubte uns einen neuen Beitrag zur Kenntniss der isomeren Verbindungen zu liefern, in so fern als sie uns auf die Existenz von Amidreihen führte, deren Glieder einander isomer sind, welchen man aber zugleich auch dieselbe rationelle Formel beilegen muß. Bezeichnen wir, wie dies bereits oben geschehen, das Glycolradical Toluylén durch $\alpha\text{C}^7\text{H}^6$, das Aldehydradical Benzylén durch $\beta\text{C}^7\text{H}^6$, so kommen wir auf folgende Reihe absolut isomerer Diamine:



*) Benzylén.

Es ist uns gelungen, das intermediäre Glied I. durch Einwirkung des Benzaldehyds auf Toluyléndiamin darzustellen. Bei 100° vereinigen sich beide sehr leicht unter Wasserabscheidung und man erhält die neue Verbindung

Toluylén-dibenzylén-diamin, $\text{N}^2 \begin{cases} \alpha\text{C}^7\text{H}^6 \\ \beta\text{C}^7\text{H}^6 \\ \beta\text{C}^7\text{H}^6 \end{cases} = \text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{N}^2$, im gereinigten Zustande als eine gelbliche krystallinische Masse; bei allmäliger Abscheidung aus ätherhaltigem Alkohol erhält man kleine gänzende Blättchen.

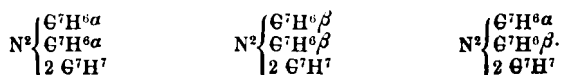
	berechnet		gefunden
21 C	252	84,6	84,5
18 H	18	6,1	6,2
2 N	28	9,3	—
	298	100,0.	

Im Aeußeren gleicht die Verbindung dem Hydrobenzamid, sie unterscheidet sich aber davon durch den höheren Schmelzpunkt (122 bis 128°) und durch grössere Stabilität. Hydrobenzamid wird durch Säuren schon bei mittlerer Temperatur in Ammoniaksalz und Benzaldehyd zerlegt, während das Isomeron durch Säuren selbst in der Wärme nur sehr wenig angegriffen wird, dabei aber jedenfalls kein Ammoniaksalz entstehen läßt. Aehnlich ist die Differenz beim Kochen der weingeistigen Lösung beider Verbindungen. Beim Erwärmen mit weingeistigem Kali bildet die neue Verbindung ebenfalls kein Ammoniak, wohl aber das Hydrobenzamid. Im Allgemeinen läßt sich die Differenz bei der Zersetzung beider Verbindungen so auffassen, dafs bei allen energischeren Einwirkungen, bei welchen das Hydrobenzamid Benzaldehyd und Ammoniak liefert, die neue Verbindung Benzaldehyd neben Amidverbindungen der Toluyldreihe entstehen läßt. Die Mengen, mit denen ich arbeitete, waren zu klein, als dafs ich mich mit diesen Zersetzungsproducten hätte specieller beschäftigen können. Der grösste Theil meines Präparates diente nämlich zum Studium der Veränderung, welche die Verbindung bei höherer Temperatur erleidet.

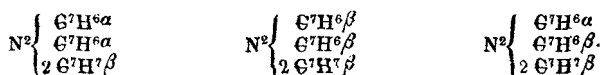
Das Product der Einwirkung des Benzaldehyds auf das Toluyldiamin besitzt keinerlei basische Eigenschaften, aber es erhält dieselben, wenn man es im verschlossenen Rohr einen Tag lang auf 140 bis 150° erhitzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren der geschmolzenen Masse aus Weingeist erhält man kurze Nadeln, welche nach allen ihren Eigenschaften nichts anderes sind als *Amarin*. Die Salzsäure-

verbindung enthielt 10,57 pC. Chlor ($C^{21}H^{18}N^2$, $HCl = 10,6$ pC.) und das hieraus dargestellte gelbe Chlorplatinat 19,5 pC. Platin ($C^{21}H^{18}N^2$, $HPtCl^3 = 19,6$ pC. Pt). Es scheint, daß diese synthetische Darstellung des Amarins einen Schlufs auf die schon öfters besprochene s. g. Constitution dieser Base erlaubt. Es ist vorauszusehen, daß sich auch das intermediäre Glied II. bei höherer Temperatur in Amarin verwandeln werde, wie denn überhaupt hier ein Weg geboten wird, um (wenigstens aromatische) Diamine mit zwei oder drei verschiedenen ditypen Radicalen darzustellen.

Wir erlauben uns bei dieser Gelegenheit zugleich anzudeuten, in welcher Richtung wir die hier dargelegten Untersuchungen in der Toluylreihe selbst weiter auszudehnen gedenken, und welche weitere interessante Fälle von Isomerie, aufser den oben erwähnten, diese Reihe noch zu bieten scheint. Aus dem Vorhergehenden ersehen wir, daß der Wasserstoff desselben Diamins theils durch Toluylén $C^7H^{6\alpha}$, theils durch Benzylén $C^7H^{6\beta}$ vertreten werden kann. Das Toluidin wäre hiernach im Stande, folgende drei absolut isomere Verbindungen zu liefern :

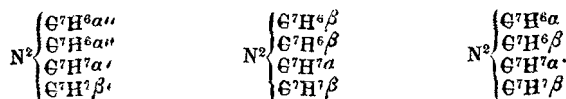


Nun ist uns aber aus einer Notiz von Cannizzaro (diese Annalen CXXXIV, 128) bekannt, daß dem Benzylalkohol drei Basen entsprechen, wovon die primäre mit dem Toluidin absolut isomer aber nicht identisch ist. Bezeichnen wir das Radical Toluyl (des Toluidins) durch C^7H^{α} , dasjenige des Benzyls (des Benzylamins) durch C^7H^{β} , so sind für das Benzylamin die folgenden drei unter sich und zugleich mit den drei oben erwähnten Basen absolut isomeren Verbindungen indicirt :



Ich kann hier beifügen, daß einer brieflichen Mittheilung zufolge Cannizzaro bereits nachgewiesen hat, daß Toluidin und Benzylamin bei ähnlichen Reactionen isomere Producte liefern.

Es ist im Bisherigen gezeigt worden, daß die Aldehyde stets auf zwei Molecule eines Monamins einwirken und diese durch die Substitution gleichsam zusammengelöthet werden. Versuche, welche ich mit Mischungen gleicher Aequivalente von Anilin und Toluidin anstellte, machen es sehr wahrscheinlich, daß zwei Molecule verschiedener (derselben Reihe angehöriger?) Monamine angewandt werden könne. Bei gleichzeitiger Anwendung von Toluidin und Benzylamin wäre die Entstehung der drei folgenden unter sich und zugleich mit den sechs vorhergehenden absolut isomeren Verbindungen zu erwarten:



Man sieht leicht ein, wie das so eben Dargelegte den Ausgangspunkt für andere ähnliche Reihen in sich schließt. Vorerst hat Cannizzaro das Benzylamin immer nur in kleinen Mengen erhalten können; er ist aber, nach brieflicher Mittheilung, damit beschäftigt, eine Methode aufzufinden, welche die Darstellung in größeren Mengen gestattet. Sobald die Methode aufgefunden ist, werde ich nicht ermangeln zu prüfen, in wie weit die dargelegten Wahrscheinlichkeiten sich in die Wirklichkeit übertragen lassen.

Derivate des Rosanilins.

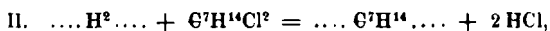
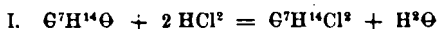
Zur Prüfung des Verhaltens der Aldehyde gegen tritype Basen wurde die Einwirkung einiger Aldehyde auf die Base

des Anilinroths untersucht. Der schon im ersten Theil dieser Abhandlung hervorgehobene Umstand, dafs die Aldehyde auch auf Salze organischer Basen substituierend einwirken, zeigte sich bei dem Rosanilin besonders auffallend. Die Versuche, zu welchen ich das Material zum Theil der Firma Read Holliday in Huddersfield verdanke, wurden mit dem Chlorid, dem Acetat und dem Arseniat der Base angestellt, und es zeigte sich, dafs hier die Einwirkung mit der gröfsten Leichtigkeit vor sich geht. Da das Rosanilinhydrat nur sehr schwierig im Zustande annähernder Reinheit zu erhalten ist, während dieses bei den Salzen viel eher gelingt, so bietet hier die Anwendung der letzteren einen besonderen Vortheil. Ich glaube mich zu erinnern, dafs A. W. Hofmann für die Einwirkung des Jodäthyls zu ähnlichen Resultaten gelangt ist.

Die drei von mir angewandten Aldehyde waren Acetaldehyd, Bittermandelöl und Oenanthol; die chemischen und physikalischen Eigenschaften liefsen namentlich das letztere zu einer eingehenderen Untersuchung geeignet erscheinen. Befeuchtet man ein krystallisirtes Rosanilinsalz mit Oenanthol, so verschwindet augenblicklich die prächtige Farbe des Salzes, die Krystalle laufen stahlartig an und zerbersten. Zerreibt man das reichlich mit Oenanthol befeuchtete Salz in einer Reibschale mittelst dè's Pistills, so löst sich zunächst ein kleiner Theil mit prachtvoll violetter Farbe, bei fortgesetztem Reiben wird das Oenanthol alsbald vollständig aufgesogen und man erhält eine bronzefarbige trockene Masse, welche sich fest an die Wände der Reibschale anlegt. Man löst die Masse mittelst des Spatels ab, zerreibt sie und behandelt auf's Neue mit Oenanthol. Es wird diefs mehrmals wiederholt; man bemerkt hierbei, dafs die zuerst mit dem zugesetzten Oenanthol sich bildende Lösung eine immer tiefer violette, zuletzt eine prächtig blaue Farbe besitzt. Die Masse verliert beim Trocknen immer mehr den Goldkäferglanz der

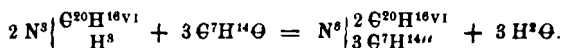
Rosanilinsalze und zeigt dagegen eine immer zunehmende Kupferbronzefarbe. Zuletzt erhält man eine prachtvoll kupferglänzende Masse, welche von etwas überschüssigem Oenanthol und von ausgeschiedenem Wasser schwach durchfeuchtet ist. In Wasser ist sie unlöslich, wenig löslich in Aether, dagegen leicht und mit tief violettblauer Farbe in Weingeist; aus letzterer Flüssigkeit wird die Substanz umkrystallisirt, nachdem sie durch einmaliges Waschen mit Aether vom größten Theil des anhängenden Oenanthols befreit worden. Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung erhält man eine undeutlich krystallinische dendritische kupferglänzende Masse, welche unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, sich sehr leicht pulverisiren läßt. Die Substanz darf nicht bei höherer Temperatur getrocknet werden, weil sie hierbei sehr leicht verändert wird. Aus diesem Grunde ist auch bei der Darstellung eine höhere Temperatur als 30 bis 40° zu vermeiden. Die Veränderung kann selbst bei mittlerer Temperatur erfolgen und es wird dieselbe durch die Gegenwart überschüssigen Oenanthols begünstigt; man muß deshalb, sobald bei der Darstellung die Aufsaugung des Oenanthols bei fortgesetztem Reiben nur sehr allmählig erfolgt, die Reaction unter jedesmaligem Zusatz geringer weiterer Mengen beendigen. Bei dem Acetat und Arseniat erfolgt die Einwirkung leichter als bei dem Chlorid. Im Allgemeinen wird die Beendigung der Reaction sehr befördert, wenn man den letzten Oenantholportionen einige Tropfen concentrirter Salzsäure zusetzt und deren Lösung durch wenige Tropfen absoluten Alkohols bewirkt. In diesem Gemische ist die umzuwandelnde Masse leichter löslich, aber ich glaube, daß es nicht nur dieser letztere Umstand allein ist, welcher die Reaction befördert; es scheint hier eine vorübergehende Bildung und Zersetzung einer Chlorverbindung (Oenanthylidenchlorür oder Oenanthylidénäthylchlorhydrin) stattzufinden,

ähnlich z. B. der Aetherbildung mittelst Chlorzink. Die Reaction könnte etwa in folgenden zwei Phasen verlaufen :

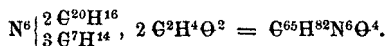


und analog bei dem Chlorhydrin, wo sich Alkohol und Salzsäure zurückbilden und diese eine weitere Portion Oenanthol in Chlorhydrin umwandeln würden. Mit absolutem Alkohol und wenig Salzsäure versetztes Oenanthol bildet in der That eine angenehm ätherisch riechende chlorhaltige Verbindung, welche ich indessen bis jetzt nicht näher untersucht habe. Es ist zu bemerken, dafs wenn man einerseits in dieser Weise die Substitution im Rosanilin beschleunigt, andererseits viel leichter eine Zersetzung unter Bildung harziger Producte (zum Theil auch Anilingrün) erfolgt. Diese Zersetzungsproducte sind indessen wenig löslich und lassen sich daher bei der Reinigung leicht entfernen.

Es ist hier der Ort zu bemerken, dafs die Veränderungen, welche das Anilinroth durch die Aldehyde erleidet, bereits im Jahre 1861 von Lauth (Dingler's polyt. Journal CLXII, 55) beobachtet wurden. Seine Versuche bezüglich des Acetaldehyds sind im Jahre 1862 durch Willm (Schweiz. polyt. Zeitschr. 1862, S. 69) wiederholt worden und wir kommen weiter unten auf dieselben zurück. Lauth sowohl als Willm sind der Ansicht, dafs die Aldehyde auf das Anilinroth reducirend wirken, obwohl sie mit mehreren anderen Reductionsmitteln kein ähnliches Resultat erzielen konnten. Aus meinen Versuchen geht hervor, dafs die Aldehyde hier gerade so einwirken, wie auf andere organische Basen, welche noch ersetzbaren Wasserstoff enthalten. Die Umsetzung mit dem Oenanthaldehyd wird ausgedrückt durch die Gleichung :

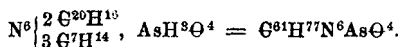


Das Rosanilinacetat, welches zur Umwandlung diente, war aus dem leichter löslichen Antheil des käuflichen krystallisirten Acetats durch zweimaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Essigsäure dargestellt worden. Das prächtig kupferglänzende Umwandlungsproduct, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung :



	berechnet		gefunden
	65 C	780	77,2
82 H	82	8,1	8,02
6 N	84	8,3	8,5
4 O	64	6,4	—
	1010	100,0.	

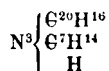
Das käufliche Rosanilinarseniat ist ein ziemlich unreines Product; ich habe daher den löslicheren Antheil desselben mit Ammoniak gefällt, das Präcipitat neuerdings in Arseniat übergeführt und dieses aus Weingeist umkrystallisirt. Das Product der Einwirkung des Oenanthols hat die Formel :



	berechnet		gefunden
	61 C	732	71,0
77 H	77	7,4	7,65
6 N	84	8,1	8,0
As	75	7,3	8,9
4 O	64	6,2	—
	1032	100,0.	

Das Arsen konnte in der schwefelsauren und in der Wärme mit Natriumsulfid behandelten Lösung nicht direct als Schwefelarsen bestimmt werden, da beständig noch andere Substanzen (Reductionsproducte durch Schwefelwasserstoff?) mit niederfielen. Bei der Bestimmung als Ammoniummagnesiumarseniat war der bei 100° getrocknete Nieder-

schlag violett gefärbt, obwohl man durch Eindampfen, Kochsalzzusatz und Erkaltenlassen allen Farbstoff möglichst zu entfernen suchte. Der Ueberschufs an Arsen findet daher in der Beimischung irgend eines fremden Körpers seine Erklärung. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs der vollständigen Substitution ein Zwischenproduct von der Formel



vorhergeht. Einige meiner früheren Analysen des Acetats kommen dieser Formel ziemlich nahe. Diese Zwischenstufe würde in dem zuerst entstehenden violetten Körper enthalten sein; es kann derselbe jedoch auch vielleicht nichts anderes sein als ein Gemenge der blauen Verbindung mit noch nicht umgewandeltem Rosanilinsalz.

Die Salze des Oenanthylidenrosanilins werden, in Uebereinstimmung mit dem was Lauth und Willm für die Producte der Einwirkung anderer Aldehyde beobachtet haben, durch die caustischen Alkalien zersetzt. Es scheiden sich violette Flocken aus, wahrscheinlich das Hydrat der Base; diese Flocken werden schon bei 40 bis 50° leicht zersetzt, indem sie sich in einen braunen harzigen Körper umwandeln. Werden die in Weingeist suspendirten Flocken vorsichtig mit einer Säure versetzt, so erhält man neuerdings die tief violettblaue Lösung und beim Verdunsten die kupferglänzende krystallinische Masse. Es wurde in dieser Weise eine Lösung der salzsauren Verbindung dargestellt und diese zur Bereitung des Chloroplatinats benutzt.

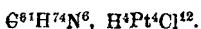
Die Base bildet verschiedene Verbindungen mit Platinchlorid. Wurde eine verdünnte weingeistige Lösung des Chlorhydrats oder eine mit Salzsäure gemengte Lösung des Acetats mit Platinchlorid versetzt, so erhält man einen krystallinisch-flockigen Niederschlag, welcher durch etwas niedergezogenen Farbstoff blau gefärbt erscheint. Längeres

Waschen mit Aetherweingeist entfernt den blauen Farbstoff und das Chloroplatinat zeigt dann eine schmutzig-gelbbraune Farbe. Dieses Chloroplatinat hat die Formel :

$$\text{C}^{61}\text{H}^{74}\text{N}^6, \text{H}^2\text{Pt}^2\text{Cl}^6 \text{ (bei } 110^\circ \text{ getrocknet) :}$$

	berechnet		gefunden
61 C	732	56,3	55,95
76 H	76	5,8	5,90
6 N	84	6,4	—
2 Pt	198	15,2	15,3-15,7
6 Cl	213	16,3	—
	1303	100,0.	

Salze mit größerem Plattingehalt werden bei Fällung von concentrirterer Lösung des Chlorhydrats mit concentrirterem Platinchlorid bei Gegenwart freier Salzsäure erhalten. Diese Niederschläge haben das gleiche Aussehen wie der frühere. Ich erhielt in dieser Weise ein Chloroplatinat :

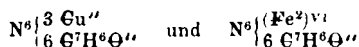


Platin berechnet 23,1 pC. ; gefunden 23,5 pC.

Ein Salz mit etwa 20 pC. Platin, welches nahezu der Formel $\text{C}^{61}\text{H}^{74}\text{N}^6, \text{H}^3\text{Pt}^3\text{Cl}^9$ entspricht, möchte ich eher als ein Gemenge der beiden vorhergehenden Salze ansprechen, da ich mehrmals Platinsalze erhielt, welche zwischen diesen Grenzen schwankten. Es ist wohl möglich, daß zuerst ein Tetrachloroplatinat niederfällt, und daß sich demselben später, wenn die Lösung verdünnter wird, ein Dichloroplatinat beimgt. Als ich zur Vermeidung dieses Umstands eine bis zur Syrupconsistenz abgedunstete Lösung des Chlorhydrats mit festem Platinchlorid versetzte und die Masse dann mit salzsäurehaltigem Aetherweingeist auszog, so ergab der pulverige Rückstand 27,2 pC. Platin, entsprechend der Formel $\text{C}^{61}\text{H}^{74}\text{N}^6, \text{H}^6\text{Pt}^6\text{Cl}^{18}$, welche 27,9 pC. Platin verlangt. Dieser Versuch wurde jedoch nur einmal angestellt.

Das Oenanthylidénrosanilin scheint mir auch insofern von Interesse zu sein, als es das erste Beispiel eines basi-

schen Hexamins darbietet. Was nichtbasische hexatype Amide betrifft, so sind zwei Verbindungen bekannt, welche als solche zu betrachten sind, nämlich die von Ettlting (diese Annalen XXXV, 261) dargestellten Verbindungen von Hydro-salicylamid mit Eisenoxydammoniak und Kupferoxydammoniak, welche als

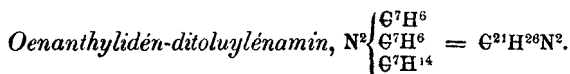


angesprochen werden müssen. Diese Betrachtungsweise führt zu der Frage, ob die Aldehyde auf anorganische Amine in ähnlicher Weise einwirken, wie auf organische, und ob diefs vielleicht nur bei denjenigen Aldehyden der Fall ist, welche in ihrer chemischen Function dem Salicylaldehyd analog sind *).

Man erinnert sich aus dem Vorhergehenden, dafs die Salze des Oenanthylidénrosanilins sich bei höherer Temperatur rasch zersetzen, namentlich bei nicht vollständiger Entfernung des überschüssigen Oenanthols. Diese Zersetzung erfolgt, ohne dafs die Substanz eine wesentliche Gewichtsveränderung erleidet, und es entstehen dabei terpenartige Massen, welche sich nicht in Wasser, leichter in Weingeist auflösen; mit Säuren bilden sie nur sehr lose Verbindungen, deren weingeistige Lösung sich nach einiger Zeit blaugrün färbt. Die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid ein gelbes flockiges Chloroplatinat.

*) In diesen Annalen CXXXI, 253 hat C. A. Knop ein Product der Einwirkung des Cyanamids auf Aldehyd beschrieben, welches seinen Eigenschaften nach sich ganz an die Aldehydderivate organischer Basen anschliesst. Er betrachtet dasselbe dem Hydrobenzamid analog als $N^6 G^3 \left\{ \begin{array}{l} G^2 H^4 \\ G^2 H^4 \\ G^2 H^4 \end{array} \right.$. Dasselbe scheint indessen nichts anderes zu sein als *Triäthylidéntricyanamid*, $N^3 \left\{ \begin{array}{l} 3 G^2 H^{4''} \\ 3 \text{ Cy} \end{array} \right.$. Nach Knop hält die Verbindung ein Molecul des entstehenden Wassers zurück.

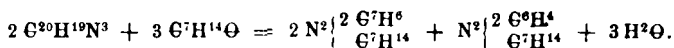
Das Zersetzungsproduct des Oenanthylidénrosanilins verhält sich ganz ähnlich wie die früher beschriebenen Producte der Einwirkung von Oeanthol und von Benzaldehyd auf Toluidin oder Toluyléndiamin, und es scheint auch die Zusammensetzung eine ähnliche zu sein. Die mikroskopische Untersuchung des mit Platinchlorid erzeugten Niederschlags läßt vermuthen, daß das Zersetzungsproduct mindestens zwei neue Verbindungen enthält; es lassen sich nämlich Nadeln und Blättchen unterscheiden, deren Trennung indessen nicht gelang. Behandelt man das Rohproduct der Umsetzung mit Weingeist, so zeigt sich ein Theil schwerer löslich als der Rest. Beide Theile gaben indessen mit Platinchlorid die beiden Formen von Chloroplatinaten; nur herrschen im leichtlöslicheren Theil die Blättchen, im schwerlöslicheren die Nadeln vor. Das Chloroplatinat des in Weingeist schwerer löslichen Antheils gab mir bei der Analyse verschiedener Präparate zwischen 19,4 und 20,1 pC. Platin. Das Chloroplatinat des löslicheren Antheils, welcher mir in größerer Menge zu Gebote stand, wurde mehrfach analysirt. Die Analysen entsprechen sehr nahe der Formel $\text{C}^{21}\text{H}^{26}\text{N}^2, \text{HPtCl}^3$, und mit Berücksichtigung der Aehnlichkeit zwischen dieser Verbindung und den früher von mir beschriebenen Diamiden betrachte ich sie als das Chloroplatinat eines Diamids:



Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

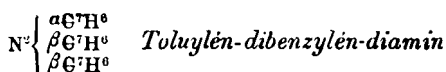
	berechnet		gefunden
21 C	252	49,22	49,04-49,21
27 H	27	5,27	5,62-5,78
2 N	28	5,40	—
Pt	99	19,33	19,1-19,4
3 Cl	106,5	20,78	—
	512,5	100,00.	

Wenn man für das Rosanilin die Hofmann'sche Formel $N^3 \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{C}^7\text{H}^6 \\ \text{C}^6\text{H}^4 \\ \text{H}^3 \end{array} \right.$ annimmt, so könnte sich das Oenanthol mit dem Rosanilin nach der Gleichung umsetzen :

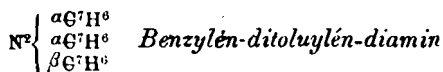


Es ist mir indessen bis jetzt nicht gelungen, das in der Gleichung figurirende Phenylénderivat des Oenanthols bestimmt nachzuweisen. Der etwas gröfsere Platingehalt des Chloroplatinats des in Weingeist weniger löslichen Theils läfst indessen auf eines oder mehrere Amide von geringerem Aequivalent schliessen.

Bei der Beschreibung der Einwirkung des Benzaldehyds auf Toluyléndiamin wurde von den zwischen dem Hydrobenzamid und dem Amarín stehenden isomeren Diamiden das eine

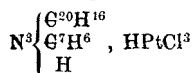


beschrieben. Würde die Einwirkung des Benzaldehyds auf Rosanilin derjenigen des Oenanthols analog sein, so müfste man hierbei das andere Zwischenglied :



erhalten. Es fand sich indessen, dafs die Wirkungsweise des Benzaldehyds von derjenigen des Oenanthaldehyds abweicht. Die Reaction beginnt allerdings bei mittlerer Temperatur, aber sie schreitet selbst bei 100° nur langsam fort, wohl deshalb, weil das Product der Einwirkung im Bittermandelöl nicht löslich ist. Man erhält zunächst eine violette Masse, welche sich in Weingeist mit gleicher Farbe löst. Diese Lösung liefert beim Verdunsten eine kupferglänzende Verbindung, welche mit Salzsäure und Platinchlorid ein

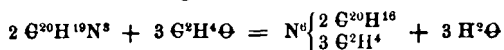
braunes Chloroplatinat giebt. Seinem Platingehalt nach würde es einem ersten Substitutionsproduct



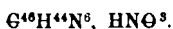
entsprechen; ich bestehe indessen nicht auf der Eigenthümlichkeit dieser Verbindung. Die Reaction vervollständigt sich auch bei 120° nur langsam; man erhält dann ein dem vorgedachten Oenantholderivat sehr ähnliches Product, welches sich mit tief violettblauer Farbe in Weingeist löst. Da es mir nur auf die Zersetzungsproducte dieser Verbindungen ankam, so wurde das im Kochsalzbad erhaltene Rohproduct der Einwirkung des Bittermandelöls sogleich mit einem Ueberschuß von Benzaldehyd im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 160° erhitzt. Nach 20stündiger Einwirkung erhielt man eine durch Wassertropfen getrübe dunkelgelbe ölige Flüssigkeit; mit Weingeist behandelt lieferte dieselbe ein sandiges krystallinisches Pulver, welches weder die Eigenschaften des Phenylleukanilins noch diejenigen des Amarins zeigte. Es löste sich in erwärmter Schwefelsäure, ohne indessen eine salzartige Verbindung zu bilden; Zusatz von Wasser oder von Alkohol fällt den Körper scheinbar unverändert. Die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben flockigen Niederschlag, welcher bei verschiedenen Präparaten einen Platingehalt von 11 bis 11,5 pC. zeigte. Es war diese Reaction nicht zu weiterer Untersuchung einladend.

Der Acetaldehyd wirkt viel leichter auf Rosanilinsalze ein, als der Benzaldehyd. Es hat diese Reaction in letzterer Zeit insofern Wichtigkeit erlangt, als man mittelst Aldehyd bei Gegenwart von Schwefelsäure ein Anilingrün dargestellt hat. Es ist mir auffallend, daß ich blaugrüne Zersetzungsproducte wohl mit Oenanthol und mit Bittermandelöl, nicht aber mit Acetaldehyd erhielt. Es scheint hiernach die Ge-

genwart der Schwefelsäure für die Erzeugung des grünen Farbstoffs wesentlich zu sein. Die Eigenschaften des Aethy- lidénrosanilins sind von denen der anderen Aldehydderivate kaum verschieden. Was die Zusammensetzung betrifft, so haben wir einige von Willm ausgeführte Analysen. Das von Willm angewandte Anilinroth war mittelst Salpeter- säure dargestellt und bestand also aus mehr oder weniger reinem Rosanilinnitrat. Die Einwirkung des Acetaldehyds geht nach der Gleichung vor sich :



und die von Willm analysirte Verbindung hat im Zustande der Reinheit die Formel :



Vergleichen wir hiermit die Resultate der Analyse :

	berechnet		gefunden
46 C	552	74,3	74,3-76,05
45 H	45	6,1	6,45
7 N	98	13,2	7,3-9,6
3 O	48	6,4	—
	743	100,0.	

Es ist hier eine bedeutende Differenz beim Stickstoff; aber es ist hier zu bemerken, dafs die Nitrate dieser Basen beim Trocknen leicht Säure verlieren, wie ich dies bereits früher für das Rosanilin nachgewiesen habe. Ferner geht ein Theil des Rosanilinnitrats bei dem Ausfällen durch Kochsalz in Chlorhydrat über, ein Umstand, welchem man damals noch nicht gehörig Rechnung trug.

Vor etwa drei Jahren habe ich (diese Annalen CXXVII, 342) eine kurze Notiz über das Anilinblau mitgetheilt, in welcher ich die Base dieses Körpers als ein Tetramin, als eine Verbindung von Rosanilin mit Triphenylamin betrachtete. Diese Betrachtungsweise schien mir, als das Resultat nur weniger Bestimmungen, aus einer Untersuchung hervorzu-

gehen, welche äußerer Verhältnisse halber damals plötzlich abgebrochen werden mußte. A. W. Hofmann hatte gleichzeitig für die Beziehungen zwischen Anilinroth und Anilinblau eine viel einfachere Formel gegeben, sofern er den letzteren Farbstoff als Triphenylrosanilin ansprach, und mehr noch als die Analyse verschiedener Salze spricht das vergleichende Studium der Umsetzungsproducte des Rosanilins, des Aethylrosanilins und des Anilinblau's (diese *Annalen* CXXXII, 160) zu Gunsten der Hofmann'schen Formel. Der Chlorgehalt des Chlorhydrats und der Schwefelsäuregehalt des Sulfats, welche beide ich damals bestimmte, entsprechen der Hofmann'schen Formel eben so gut wie der meinigen, und es war lediglich der Stickstoffgehalt einer mittelst Rosanilinnitrat dargestellten Verbindung, welcher mich einen zu hohen Stickstoffgehalt in der Base annehmen liefs. Die Bildung von Anilinblau bei gewöhnlicher Temperatur mittelst Substitution der Aldehydresiduen an die Stelle von Wasserstoff im Rosanilin kann als weitere Stütze für die Ansicht betrachtet werden, nach welcher das mittelst Anilin und Rosanilin bei höherer Temperatur erhaltene Anilinblau als ein Phenylsubstitut des Rosanilins aufgefaßt wird. Ich habe das in dieser Weise bereitete Anilinblau der Einwirkung des Valeraldehyds und Oenanthaldehyds ausgesetzt, mit und ohne Zusatz von Alkohol, bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100°, und habe dabei durchaus keine Veränderung wahrnehmen können. Diese Thatsache unterstützt die Annahme, es sei in dem Anilinblau kein ersetzbarer Wasserstoff mehr vorhanden.

Ich habe außerdem noch Vorversuche bezüglich der Einwirkung der Aldehyde auf andere Reihen von Amidverbindungen angestellt und ich erlaube mir hierüber noch einige kurze Notizen.

Die natürlich vorkommenden organischen Alkaloide enthalten meist keinen ersetzbaren Wasserstoff mehr, und von denjenigen, welche solchen noch einschließen, ist nur ein einziges flüssig und der Einwirkung der Aldehyde leicht zugänglich; es ist dieß das *Coniin*. Ich habe gefunden, daß die Aldehyde auf dasselbe substituierend wirken. Es bilden sich dickflüssige Substanzen, welche nur noch sehr schwache basische Eigenschaften besitzen. Ich konnte diese Versuche bis jetzt nur mit geringen Mengen ausführen, da das mir zu Gebote stehende Präparat (von Merck in Darmstadt) zum größten Theil aus Methylconiin bestand, auf welches die Aldehyde ohne Einwirkung sind. Dieser Umstand könnte vielleicht benutzt werden, um Methylconiin von den letzten Antheilen von Coniin zu befreien. — Morphin und Strychnin besitzen beide noch ein ersetzbares Wasserstoffäquivalent. Ich habe diese Basen bei 150° mit Oenanthol eingeschlossen; da beide Basen nur wenig im Oenanthol löslich sind, so geht die Einwirkung nur sehr schwierig vor sich; es scheiden sich Wassertropfen ab. Das Morphin scheint ein durch Säuren leicht zersetzbares Aldehydsubstitut zu bilden. In diese Untersuchungsreihe gehört auch die Einwirkung der Aldehyde auf Piperidin. Das Chinolin wird von den Aldehyden nicht angegriffen.

Der typische Wasserstoff des Harnstoffs kann ganz oder theilweise durch die Aldehydresidua vertreten werden. Oenanthol, Valeral und Benzaldehyd wirken auf denselben bei höherer Temperatur unter reichlicher Wasserausscheidung ein. Oenanthol und Valeral verwandeln den Harnstoff zuerst in eine kleisterähnliche Masse, später bildet sich ein dickflüssiges Oel, welches ich noch nicht weiter untersucht habe. Mit überschüssigem Benzaldehyd entsteht :

Dibenzylharnstoff, $N^2 \left\{ \begin{array}{l} \Theta \Theta \\ \Theta^7 H^6 \\ \Theta^7 H^6 \end{array} \right. = C^{15} H^{12} N^2 \Theta$. — Behandelt

man das gelbe syrupöse Rohproduct der Reaction mit heißem Weingeist, so erhält man beim Erkalten den substituirten Harnstoff in seideglänzenden verfilzten, kaum gefärbten Nadeln, welche in Alkohol, nicht aber in Wasser löslich sind, gegen 240° schmelzen und unverändert sublimiren; die geschmolzene Substanz erstarrt zu einem Haufwerk von langen Nadeln. Beim Kochen mit Wasser wird allmählig Bittermandelöl und Harnstoff zurückgebildet. Säuren sind in der Kälte ohne Einwirkung; Schwefelsäure bildet eine carminrothe Lösung. Die weingeistige Mutterlauge, aus welcher der substituirte Harnstoff auskrystallisirt ist, enthält Hydrobenzamid oder einen ähnlichen Körper und, wie es scheint, auch eine oder mehrere von den Verbindungen, welche Laurent und Gerhardt bei Einwirkung von Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl erhielten. Das bei der Reaction ausgeschiedene Wasser enthält neben Harnstoff noch Ammoniumcarbonat.

Die Einwirkung des Bittermandelöls auf Harnstoff ist schon einmal von Laurent und Gerhardt studirt worden; es wandten dieselben jedoch einen großen Ueberschufs an und erhitzen das Gemenge auf freiem Feuer. Dem Producte geben sie die unwahrscheinliche Formel $C^{25} H^{28} N^8 \Theta^4$. Die von den genannten Forschern analysirte Verbindung scheint jedoch nur unreiner

Monobenzylharnstoff, $N^2 \left\{ \begin{array}{l} \Theta \Theta \\ \Theta^7 H^6 \\ H^2 \end{array} \right. = C^8 H^8 N^2 \Theta$, gewesen zu

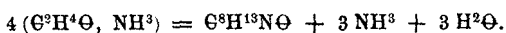
sein. Diese Formel erfordert allerdings mehr Kohlenstoff und weniger Stickstoff, als bei der Analyse gefunden wurde, aber das zur Reinigung vorgenommene Auswaschen mit Aether und mit kochendem Wasser ist zur Entfernung einiger Nebenproducte nicht ausreichend. Andererseits zersetzt sich

die feuchte Substanz während des Trocknens bei 120° theilweise in Bittermandelöl, welches sich verflüchtigt, und Harnstoff, welcher beigemischt bleibt und namentlich zur Verminderung des Kohlenstoffs und Vermehrung des Stickstoffs beitragen kann.

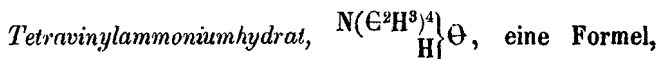
Die vorstehenden Untersuchungen liefern einen neuen Anhaltspunkt für die Betrachtung der Aldehyde als Oxyde zweiatomiger Kohlenwasserstoffe. Einzelne Reactionen der Aldehyde liefsen bekanntlich noch die Annahme zweier anderen Betrachtungsweisen nöthig erscheinen, die Betrachtung als Vinylalkohol $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ und als Acetylhydrür $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3\Theta \\ \text{H} \end{array} \right\}$, wenn wir nämlich für die folgende Besprechung den Acetaldehyd als Beispiel annehmen. Die Vinylhypothese war früher namentlich von vielen Chemikern adoptirt, welche mit Berzelius ein sauerstoffhaltiges Radical nicht glaubten annehmen zu dürfen. Ein weiterer Grund lag damals nicht vor und die Reactionen, welche heute noch als zu Gunsten dieser Ansicht sprechend betrachtet werden, sind die Ueberführung des Aldehyds in Alkohol und die Umsetzung mit Carbonylchlorür. Die Fixirung von zwei Wasserstoffäquivalenten würde aber nur dann für die Vinylhypothese sprechen, wenn es wahrscheinlich gemacht werden könnte, dafs diese zwei Aequivalente im Alkohol zu Bestandtheilen des Aethyls würden, oder was nahezu das Gleiche besagt, wenn im Aldehyd ein Wasserstoffäquivalent in ähnlicher Weise ersetzbarer typischer Wasserstoff wäre, wie im Alkohol. Letzteres ist jedoch bekanntlich nicht der Fall, folglich ist auch das erstere nicht wahrscheinlich, folglich macht diese Reaction die Vinylhypothese nicht nöthig. Es geht aber so viel daraus hervor, dafs von den hinzutretenden zwei Wasserstoffäquivalenten

eines eine von dem anderen verschiedene Function hat, und dafs im Aethyl des Alkohols mindestens ein Wasserstoffäquivalent *nicht* mit den übrigen chemisch gleichwerthig ist. — Das Auftreten von Vinylchlorür und Salzsäure bei Einwirkung des Carbonylchlorürs auf Aldehyd kann auch als Folge einer Zersetzung eines in primärer Reaction entstehenden $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$ aufgefaßt werden. Da aber der als HCl auftretende Wasserstoff, wie bereits oben erörtert, nicht typischer Wasserstoff ist, wie z. B. bei dem mit dem Propylaldehyd isomeren Allylalkohol, so ergiebt das Auftreten von $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}$ und HCl höchstens die Berechtigung zu dem Schlusse, dafs in dem Aethylresiduum C^2H^4 des Aldehyds mindestens ein Wasserstoffäquivalent von den übrigen verschieden functioniren kann, und es ergiebt sich daraus weiter, dafs von den fünf Wasserstoffäquivalenten des Aethyls im Alkohol, mindestens *zwei* unter sich und auch von den übrigen drei verschieden functioniren können. Eine Nöthigung zur Auffassung des Aldehyds als Alkohol liegt also auch hier nicht vor.

Eine einzige Reaction scheint direct zu Gunsten der Vinylhypothese zu sprechen, und zwar eine Reaction, welche in einer nahen Beziehung zur Einwirkung der Amide auf die Aldehyde steht, aus welcher letzterer wir ja gerade eher zu Gunsten der Aethylidénhypothese schliessen dürfen. Jene einzige Reaction ist die Zersetzung des Aldehydammoniaks bei höherer Temperatur. Nach Heintz und Wislicenus erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung :



Das braune harzige Product hat einen ausgesprochenen basischen Character, wovon ich mich selbst zu überzeugen Gelegenheit hatte. Die oben genannten Chemiker betrachten die Base als :

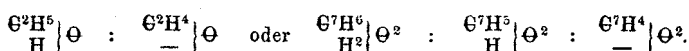


welche für das Aldehyd zu Gunsten der Vinylhypothese sprechen würde, wenn die Formel vorerst etwas mehr wäre als eine blofse Möglichkeit. Die physikalischen Charactere der Base und ihrer Salze sind zu wenig ausgesprochen und ihre chemischen Verhältnisse zu wenig untersucht, als dafs ein Schlufs auf die Constitution der Verbindung erlaubt wäre. Jedenfalls sehen wir aber hieraus, dafs es Verbindungen geben könnte, welche für das Aldehyd die Vinylhypothese nöthig erscheinen liefsen.

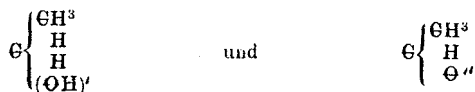
Die Acetylhypothese bezieht sich lediglich auf das Verhältnifs zwischen Aldehyd und Essigsäure einerseits und Aldehyd und den Acetonen andererseits. Zwischen den beiden letzteren Verbindungen besteht indessen kein Band in der Weise, dafs etwa für das Aceton eine Formel festgestellt wäre, welche auf die des Aldehyds zurückschliessen liefse. Die Formeln beider Verbindungen können für beide in gleicher Weise verschiedenartig angenommen werden, und die Beziehung von Aldehyd zu Aceton kann also für irgend welche Auffassung nicht entscheidend sein. Anders ist es mit der Essigsäure; wir fassen diese als $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3\Theta \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ auf, und so lange wir deren Entstehung aus dem Aldehyd als auf blofser Anlagerung von Sauerstoff beruhend betrachten, müssen wir auch dem Aldehyd in Beziehung zur Essigsäure die Formel $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3\Theta \\ \text{H} \end{array} \right\}$ beilegen; denn wenn wir den im *Radical* der Essigsäure befindlichen Sauerstoff als den durch Addition hinzugekommenen betrachten wollten, so müfsten wir den Aldehyd $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$ formuliren, welche Formel indessen nach dem oben Angeführten nicht zulässig ist. Wir können für die Beziehung zwischen Essigsäure und Aldehyd, was den letzteren betrifft, nur in dem Falle die Acetylformel aufgeben, wenn wir die Umwandlung in Essigsäure nicht mehr als

eine directe Oxydation, sondern in einer anderen Weise, etwa als auf Substitution beruhend, betrachten wollten. Es ist also nicht die Essigsäureformel $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$, sondern die Annahme, dafs die Säure aus dem Aldehyd durch directe Oxydation entstehe, welche für den Aldehyd zur Formel $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ führt, und wir werden später sehen, ob jener Vorgang in anderer Weise aufgefaßt werden kann.

Die Auffassung der Aldehyde als Oxyde diatomer Radicale entspricht bei weitem den meisten der Aldehydreactionen, der Bildung der Hydramide, der Einwirkung organischer Basen, des Phosphorchlorids, der Säureanhydride, der Bildung der Acetale und der Chlorhydrine u. s. w. — Sie entspricht ferner auch der Entstehung der Aldehyde aus den Alkoholen, denn wenn letztere hierbei das typische Wasserstoffäquivalent abgeben, so muß das zweite austretende Aequivalent aus dem Alkoholradical genommen werden und wir haben dann die Beziehung :

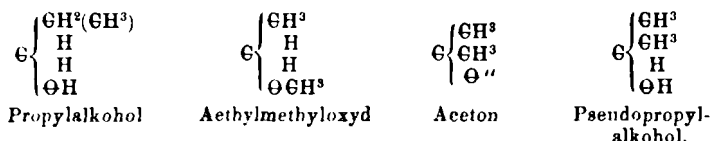


Es ist hiernach für jeden Alkohol die Möglichkeit zur Bildung von so viel Aldehyden gegeben, als er typische Wasserstoffäquivalente einschließt, oder als seiner Atomigkeit entspricht. Wollen wir in den Formeln auch die oben erwähnte Verschiedenheit der chemischen Function der einzelnen Wasserstoffäquivalente des Aethyls und Aethylidéns ausdrücken, so erhalten wir die folgenden :

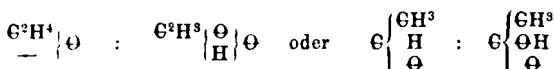


Wir ersehen hieraus, in welcher Weise bei Uebergang des Alkohols in Aldehyd die Erhaltung des Sumpfgastypus

angenommen werden kann, und es ergeben sich daraus beispielsweise die Formeln folgender Derivate :

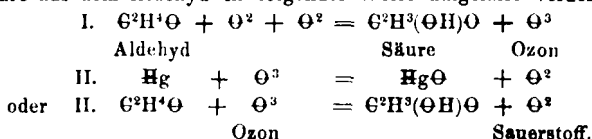


Die Beziehung zwischen dem Aldehyd und seiner Säure spricht sich in den Formeln :



als Substitution von Wasserstoff durch Hydroxyl (OH) aus *). Nach dem oben Erwähnten wird für die Darlegung der Beziehungen zwischen Säure und Aldehyd die Acetylhypothese bezüglich des letzteren unnöthig, wenn wir keinen directen Oxydationsvorgang mehr annehmen. Aber aus obigen Formeln ersehen diejenigen, welche für den Aldehyd der Acetylhypothese benöthigt zu sein glauben, daß dieselbe, wenn auch unnöthig geworden, doch in kaum veränderter Weise ristabilirt ist, und zwar in einer Weise, welche einige Vor-

*) Stellen wir die Beobachtung von Schönbein, wonach bei Uebergang der Aldehyde in Säuren sich stets Ozon bildet, welches zur Ueberführung eines weiteren Antheils Aldehyd oder auch zur Oxydation von Metallen dienen kann, zusammen mit denjenigen von Soret, Babo und Claus, Andrews und Tait, woraus geschlossen wird, daß das Ozonmolecul drei Atome Sauerstoff einschliesse, wovon bei Oxydation eines verwendet würde, während die zwei anderen Atome als ein Molecul gewöhnlichen Sauerstoffs auftreten, so kann die Bildung der Säure aus dem Aldehyd in folgender Weise aufgefaßt werden :



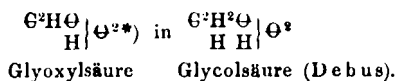
theile bieten dürfte. Wir schliessen die weiteren Erörterungen an folgende Formelreihen :

$\text{C}^2\text{H}^5 \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$	$\text{C}^2\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ - \end{array} \right\} \ominus$	$\text{C}^2\text{H}^3 \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus$
Alkohol	Aldehyd	Essigsäure.
$\text{C}^2\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \ominus^2$	$\text{C}^2\text{H}^3 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus^2$	$\text{C}^{\text{IV}}\text{H}^2 \left\{ \begin{array}{l} - \\ - \end{array} \right\} \ominus^2$
Glycol	Aldehyd I	Aldehyd II (Glyoxal)
	$\text{C}^2\text{H}^2 \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus^2$	$\text{C}^2\text{H} \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus^2$ Glyoxylsäure
	Glycolsäure, 2-atomig u. 1-basisch	$\text{C}^2 \left\{ \begin{array}{l} \ominus^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \ominus^2$ Oxalsäure, 2-atom. u. 2-basisch
$\text{C}^{\text{IV}}\text{H}^6 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}^4 \\ \text{H}^4 \end{array} \right\} \ominus^4$	$\text{C}^{\text{V}}\text{H}^5 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}^3 \\ \text{H}^3 \end{array} \right\} \ominus^4$	$\text{C}^{\text{VI}}\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \ominus^4$
Phycit	Aldehyd I	Aldehyd II
	$\text{C}^4\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H}^3 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus^4$	$\text{C}^4\text{H}^3 \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus^4$ Isomeron der Aepfelsäure u. Diglycolsäure
		$\text{C}^4\text{H}^2 \left\{ \begin{array}{l} \ominus^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \ominus^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \ominus^4$ Weinsäure, 4-atomig u. 2-basisch
$\text{C}^6\text{H}^{10} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}^4 \\ \text{H}^4 \end{array} \right\} \ominus^4$	$\text{C}^6\text{H}^7 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus^4$	$\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \ominus^3 \\ \text{H}^3 \end{array} \right\} \ominus^4$
Caprylphycit	Aldehyd III	Citronensäure, 4-atom. u. 3-bas.
$\text{C}^6\text{H}^8 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}^6 \\ \text{H}^6 \end{array} \right\} \ominus^6$	$\text{C}^{\text{VII}}\text{H}^7 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}^5 \\ \text{H}^5 \end{array} \right\} \ominus^6$	$\text{C}^{\text{VIII}}\text{H}^6 \left\{ \begin{array}{l} \text{H}^4 \\ \text{H}^4 \end{array} \right\} \ominus^6$
Mannit	Aldehyd I (Glucose)	Aldehyd II
	$\text{C}^6\text{H}^6 \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H}^5 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus^6$	$\text{C}^6\text{H}^5 \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H}^4 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \ominus \\ \text{H} \end{array} \right\} \ominus^6$
	Mannitsäure, 6-atom. u. 1-bas.	$\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \ominus^2 \\ \text{H}^4 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \ominus^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \right\} \ominus^6$ Zuckersäure, 6-atom. u. 2-bas.

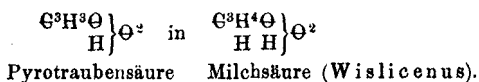
Wir finden in den vorstehenden Formeln zunächst einige Andeutungen über die Natur desjenigen Wasserstoffs der Säuren, welcher mit besonderer Leichtigkeit eine Umsetzung mit basischen Oxyden eingeht, und welcher gewöhnlich vorzugsweise als „*basischer Wasserstoff*“ bezeichnet wird. Es ist dies nämlich derjenige, welcher durch Substitution von Hydroxyl an die Stelle von Wasserstoff des Aldehyds in die Verbindung eintritt. Der Rest des typischen Wasserstoffs ist derjenige, welcher noch aus dem Alkohol zurückgeblieben

ist; er ist als solcher leichter durch Säureradicale substituierbar und wurde auch schon früher als „alkoholischer Wasserstoff“ unterschieden. Ich habe diese Verhältnisse in obigen Formeln in so weit angedeutet, als ich den alkoholischen Wasserstoff unter das Alkoholresiduum, den basischen Wasserstoff unter den ihm zugehörigen Sauerstoff stellte, wie ich denn ähnliche Formeln schon früher in meiner Abhandlung über die Weinsäure (diese Annalen CXXV, 129) in Anwendung brachte. Es wird hieraus auch ersichtlich, in welcher Weise die Anzahl basischer Wasserstoffäquivalente so innig mit der Anzahl der im Radical befindlichen Sauerstoffäquivalente zusammenhängt.

Von jedem Aldehyd lassen sich so viele Säuren ableiten, als zu dessen Bildung Wasserstoffmoleculc aus dem Alkohol austreten mußten. Die letzte der von jedem Aldehyd sich ableitenden Säuren repräsentirt die Zusammensetzung des Alkohols, worin eine Anzahl von Wasserstoffäquivalenten durch eine gleichwerthige Anzahl von Sauerstoffäquivalenten vertreten ist. Man ersieht aus der vorhergehenden Zusammenstellung ferner, daß zwischen dieser sauerstoffreichsten Säure und ihrem Aldehyd eine oder einige sauerstoffärmere Säuren von geringerer Basicität und Atomigkeit stehen; von den Säuren, welche die Theorie in dieser Weise voraussehen läßt, sind bis jetzt nur wenige dargestellt. Diese Säuren verhalten sich als Aldehyde zu den von den vorhergehenden Aldehyden sich ableitenden Säuren gleichen Sauerstoffgehalts, und wir kennen in der That Beispiele von directer Ueberführung der einen Säure in die ihr auf diese Weise zugehörige Säure von höherem Wasserstoffgehalt, so



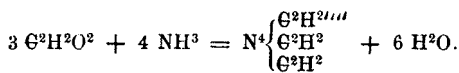
*) Debus hat bereits früher auf dieses Verhältniß zwischen den



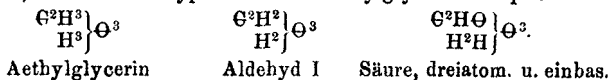
Man könnte diese Säure als „Aldehydsäuren“ bezeichnen. Andererseits könnte man „Aldehydalkohole“ diejenigen ersten Aldehyde polytyper Alkohole benennen, welche noch alkoholischen typischen Wasserstoff enthalten, so z. B. den Salicylaldehyd, den von Church erhaltenen, mit Essigsäure isomeren, ersten Aldehyd des Glycols u. s. w. In dieser Weise löst sich auch die Frage, ob die Glycose als Alkohol oder als Aldehyd zu betrachten sei; sie ist ein noch vorzugsweise alkoholischer erster Aldehyd des Mannits, und ohne Zweifel lassen einige mit der Glycose verwandte Körper eine ähnliche Auffassung zu.

Ich habe in der That gefunden, dafs Anilin und Toluidin sich in der Wärme mit wasserfreier Glycose unter Wasserabscheidung umsetzen. Es entstehen dabei glasartige Verbindungen, welche sich beim Kochen mit Wasser wieder in Glycose und Base zersetzen und welche ich noch keiner weiteren Untersuchung unterworfen habe.

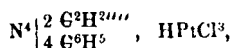
Das *Glyoxal* setzt sich nach Debus mit Ammoniak in ganz ähnlicher Weise um, wie andere Aldehyde :



genannten Säuren aufmerksam gemacht, und man muß wohl mit ihm den Namen „Glyoxylsäure“ für die Säure $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^3$ beibehalten. Für diese Formel spricht auch ihr Verhältniß zur Oxalsäure, wie wir es oben dargelegt haben. Bekanntlich kann die Oxalsäure zu Glyoxylsäure reducirt werden. Die von Debus zuerst aufgestellte Formel $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^4$ scheint einer Säure anzugehören, welche dem hypothetischen Aethylglycerin entspricht :



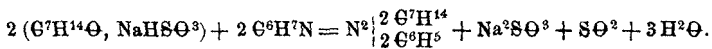
Bei der Umsetzung mit Anilin wäre hiernach die Bildung eines Phenylderivats $N^2 \left\{ \begin{array}{l} C^2H^2 \\ 2 C^6H^5 \end{array} \right.$ zu erwarten. Eine kleine Menge von Glyoxal, welche ich bei zwei Darstellungen erhielt, konnte zur Ausführung von nur wenigen Versuchen angewandt werden. Die wässrige Lösung des Glyoxals reagirt schon bei mittlerer Temperatur auf das Anilin ein; letzteres wird braunroth und dickflüssiger. Bei schwachem Erwärmen erhält man alsbald eine braune Harzmasse, welche man mittelst verdünnter Essigsäure behandelt, um überschüssiges Anilin auszuziehen. Der Rückstand bildet nach dem Auswaschen ein braunes sandiges Pulver, leicht schmelzbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Letztere Lösung mit Salzsäure versetzt giebt mit Platinchlorid ein flockiges Chloroplatinat. Drei Präparate von Glyoxal wurden auf diese Weise in Chloroplatinat umgewandelt. Eins derselben war nach Debus' Angabe gereinigt, indem man es an Natriumbisulfid band, hieraus die Baryumverbindung darstellte und letztere mittelst Schwefelsäure zersetzte. Das Chloroplatinat aus diesem letzteren Präparat enthielt 16 pC. Platin, diejenigen aus den nicht gereinigten Präparaten 14,5 und 14,7 pC. Platin. Dieser Platingehalt deutet auf eine Verbindung :



welche 15,9 pC. Platin verlangt. Da, wie ich gefunden habe, auch die Glyoxylsäure auf das Anilin einwirkt, so liegt die Wahrscheinlichkeit vor, dafs den Chloroplatinaten aus den nicht gereinigten Präparaten ein Derivat der Glyoxylsäure beigemischt war. Ich gestehe übrigens gerne zu, dafs die wenigen Versuche, welche ich mit dem mir zu Gebote stehenden Glyoxal ausführen konnte, nicht genügen, um eine Formel aufzustellen, wo ausserdem noch alle Analogieen fehlen.

Aldehydderivate der Sulfite des Anilins.

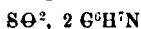
Wir haben im Früheren gesehen, daß auch Verbindungen organischer Basen durch die Aldehyde zersetzt werden können. Wir haben gefunden, daß andererseits auch Aldehydverbindungen durch organische Basen zersetzt werden, so namentlich die Verbindungen der Aldehyde mit den alkalischen Bisulfiten. Erwärmt man Natriumönantholbisulfit mit Anilin, so bildet sich eine sehr dickflüssige Lösung. Läßt man die Wärme längere Zeit einwirken, so entweicht sehr allmählig schweflige Säure, man beobachtet Wasserausscheidung und man erhält eine beim Erkalten erstarrende etwas gefärbte Masse. Zieht man aus derselben das überschüssige Anilin durch verdünnte Essigsäure, das Natriumsulfit durch Wasser aus, wäscht mit letzterem und trocknet zuletzt mittelst Chlorcalcium, so erhält man eine dicke gelbe Flüssigkeit, welche sich als reines Diönanthylidéndifenamid auswies. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung :



Auf ganz ähnliche Weise wird auch die Bittermandelölverbindung durch Anilin zersetzt.

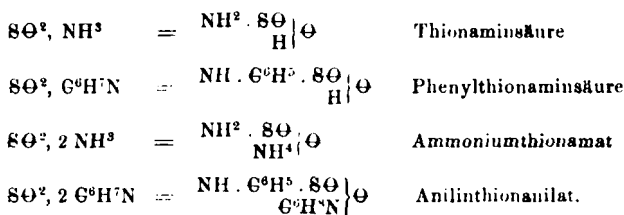
Bei diesen Zersetzungen entweicht, wie oben bemerkt, die schweflige Säure nur sehr allmählig; es scheint dieselbe zuerst mit dem überschüssigen Anilin eine Verbindung einzugehen, welche die Säure nur langsam abgibt. Es führte diese Beobachtung zu einigen Versuchen bezüglich des Verhaltens der schwefligen Säure zu Anilin und anderen Basen. Anilin absorbiert, wie dieß bereits früher von Hofmann bemerkt wurde, die schweflige Säure und es bildet sich eine krystallinische Masse. Die mit schwefliger Säure übersättigte Verbindung ist gelb gefärbt und es scheint dieselbe gleiche Aequivalente beider Substanzen zu enthalten, also entsprechend der Formel $\text{SO}^2, \text{C}^6\text{H}^7\text{N}$. — Diese Verbindung kann

indessen nur in Gegenwart eines Ueberschusses von schwefliger Säure existiren. Nimmt man sie aus dem mit schwefliger Säure gefüllten Gefäß, so entweichen Ströme von schwefliger Säure, die Verbindung entfärbt sich ziemlich rasch und verwandelt sich in ein weißes, fettig anzufühendes Krystallpulver, welches immer noch langsam schweflige Säure abgibt. Die Zusammensetzung desselben ist :



$S\Theta^2$ gefunden 26 bis 28 pC.; berechnet 25,6 pC.

Diese Verbindungen lösen sich leicht in Wasser und Alkohol und sind auch in Aether ziemlich löslich. Suspendirt man die Verbindung $S\Theta^2, 2 C^6H^7N$ in mit schwefliger Säure gesättigtem Aether, so wird dann noch eine neuerreichliche Menge von Gas absorhirt; es kann dieß als Beweis für die Bildung einer Verbindung $S\Theta^2, C^6H^7N$ betrachtet werden. Die Verbindung $S\Theta^2, 2 C^6H^7N$ giebt allmähig den größten Theil der schwefligen Säure ab. Vorstehende Verbindungen entsprechen den von H. Rose dargestellten sogenannten wasserfreien Sulfiten des Ammoniaks. Wir haben :



Gelegentlich der Beschreibung des Thionylchlorids $S\Theta Cl^2$ (diese Annalen CII, 113) habe ich bereits angegeben, daß dieser Körper mit Ammoniak und mit Anilin sehr leicht zersetzbare amidartige Verbindungen entstehen läßt, Verbindungen, welche ohne Zweifel die Diamide obiger Aminsäuren enthalten.

Es lassen sich natürlich auch den Ammoniumsulfiten vergleichbare Anilinverbindungen darstellen. Leitet man

schweflige Säure in ein Gemisch von Wasser und Anilin, so lösen sich reichliche Mengen des letzteren, indem sich die Flüssigkeit erwärmt. Die mit Gas gesättigte gelbe Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei von gelblichen Krystallen. Nimmt man dieselben aus der mit Gas gesättigten Flüssigkeit, so entweichen wiederum Ströme von schwefliger Säure und es bilden sich immer anilinreichere Zersetzungsproducte. Die rasche Entwicklung von schwefliger Säure hört erst dann auf, wenn etwa das Verhältniß $\text{SO}^2, 4\text{C}^6\text{H}^7\text{N} + n \text{aq.}$ erreicht ist. Allmählig erfolgt aber auch hier gänzliche Zersetzung der Verbindung.

Es sollte geprüft werden, ob die Anilinsulfite sich mit Aldehyden in ähnlicher Weise unter Abscheidung von Säure und Wasser zu Diamiden umsetzen, wie dies im Früheren für andere Salze schwacher Säuren beobachtet wurde. Es wurde hierbei unerwarteter Weise gefunden, daß die Sulfite einzelner organischer Basen sich ganz eben so mit den Aldehyden direct verbinden, wie die alkalischen Bisulfite. Indessen haben nicht alle diese Verbindungen eine den Bertagnini'schen Körpern analoge Zusammensetzung.

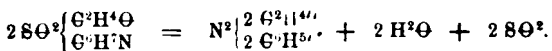
Acetaldehyd wirkt auf festes, sowohl wasserfreies als wasserhaltiges Anilinsulfit so heftig ein, daß unter starker Wärmeentwicklung und unter Entweichen von schwefliger Säure eine braune zähe Masse entsteht, deren Hauptbestandtheil Diäthylidendifenamin ist. Wendet man eine ätherische Lösung des wasserfreien Sulfits oder eine wässrige des wasserhaltigen an, und verdünnt man das Aldehyd mit Aether, so findet beim Vermischen immer noch Erwärmung statt, und man darf, um Bräunung zu vermeiden, die Aldehydlösung immer nur in kleinen Antheilen zufügen. Man erhält alsdann kleine farblose Säulchen einer Verbindung von Aldehyd mit Anilinsulfit. Es wurde nur die aus der Lösung der wasserfreien Substanzen in wasserfreiem Aether erhaltene Substanz

analysirt. Die Bestimmung der schwefligen Säure *) führte zur Formel :



$8\Theta^2$ gefunden 31,7 pC.; berechnet 31,8 pC.,

also eine Verbindung gleicher Molecule der einzelnen Constituenten. Auch die Verbindung aus wässriger Lösung enthält die Base als Bisulfit. Die Verbindung löst sich in Alkohol und kann daraus krystallisirt erhalten werden. In Aether ist sie unlöslich, wenig löslich in kaltem Wasser. Beim Erwärmen erfolgt Zersetzung nach der Gleichung :



Es ist dies eine Methode, um mit Leichtigkeit reines Diäthylidéndifenamin zu erhalten. Es bildet sich hierbei kein

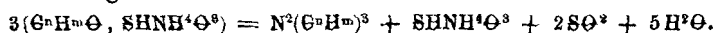
Aethylidéndifenamin $\text{N}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^4 \\ 2 \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{H}^2 \end{array} \right.$, wie dies bei der directen

Einwirkung des Anilins auf Aldehyd der Fall ist. Durch

*) Zur Bestimmung der schwefligen Säure wurde die mit wenig Ammoniak versetzte Verbindung durch Chlorbaryum gefällt und das Präcipitat schliesslich als Baryumsulfat gewogen. Bei der Oenanthol- und der Benzoylverbindung wurde hierbei 1 bis 2 pC. $8\Theta^2$ zu viel erhalten; es liegt dies daran, dass die zähen Producte der Einwirkung des Anilins und des Ammoniaks auf die Aldehyde Baryt einschliessen, welcher sich durch Auswaschen nicht entfernen lässt. Zur Umgehung dieses Uebelstandes wurde Weingeist als Lösungsmittel angewandt, in welchem Falle die organischen Substanzen gelöst bleiben. Bei Gegenwart von Ammoniak wird aber in diesem Falle in Weingeist sehr wenig lösliches Barythydrat gefällt, welches man nach dem vollständigen Auswaschen mit Weingeist durch heisses Wasser entfernen muss. Nur auf diese Weise wurden richtige Zahlen erhalten. Wo die Base in Form von neutralem Sulfit enthalten ist, kann übrigens der Zusatz von Ammoniak unterbleiben. Ist die Base als Bisulfit enthalten, so erhält man ohne Ammoniak nur die Hälfte der schwefligen Säure im Niederschlag und dieser bildet sich in dem Masse, als die andere Hälfte beim Erwärmen entweicht.

Ammoniak und fixe Basen erfolgt sogleich Zersetzung unter Bildung von Sulfiten und unter Freiwerden von Anilin und Aldehyd, welche sogleich aufeinander einwirken. Die Verbindung entläßt sehr allmählig etwas schweflige Säure, so daß sie sich nach mehreren Wochen gelb färbt und durch die Gegenwart einer geringen Menge von Diäthylidéndifenamin zu erweichen anfängt.

Die Verbindungen der Aldehyde mit Ammoniumsulfit lassen sich nicht unverändert aufbewahren. Nach einiger Zeit färben sich die Präparate gelb oder braun und erweichen, während ein Theil der schwefligen Säure entweicht. Auch in diesem Fall liegt die Ursache der Zersetzung in der Tendenz des Ammoniaks, sich mit den Aldehyden unter Bildung von Hydramiden umzusetzen, nach der allgemeinen Gleichung :



Nach Bertagnini's Beobachtung zersetzt sich das Derivat des Nitrobenzaldehyds mit großer Leichtigkeit. Diese Umsetzung verdient eine besondere Untersuchung, da sie zur Bildung einer neuen Reihe interessanter Polyamide Veranlassung geben könnte.

Oenanthaldehyd und Bittermandelöl wirken auf Anilinsulfit weit weniger energisch als der Acetaldehyd. Das Oeanthol scheidet aus der wässerigen Lösung zuerst ein dickes gelbes Oel aus, welches allmählig zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Aus der ätherischen Lösung des wasserfreien Sulfits erhält man lange concentrisch gruppirte Nadeln, welche sich unter Wasser in lange seideglänzende Fäden umwandeln. Die Zusammensetzung dieser Verbindung weicht von derjenigen der vorhergehenden und auch von derjenigen der anderen bis jetzt bekannten Sulfitverbindungen der Aldehyde wesentlich ab. Während nämlich in allen bis jetzt bekannten hierher gehörigen Verbindungen die Base

als Bisulfit enthalten ist, haben wir sie in gegenwärtiger Verbindung als neutrales Sulfit, und die Zusammensetzung derselben ist :



$8\Theta^2$ gefunden 13,6 bis 13,9; berechnet 13,4 pC.

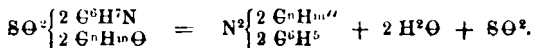
Läfst man die alkoholische Lösung allmählig verdunsten, so kann man die Verbindung in langen Nadeln erhalten; das Gleiche gilt von der Lösung in warmem Wasser, aber in diesem Falle wird ein großer Theil zersetzt. Auch hier wird bei längerem Aufbewahren etwas schweflige Säure frei und es zeigen sich dieselben Erscheinungen, wie bei der Acetylverbindung.

Die Bittermandelölverbindung des Anilinsulfits ist der Oenantholverbindung analog zusammengesetzt, nämlich :



$8\Theta^2$ gefunden 13,8 bis 14,2; berechnet 13,9 pC.

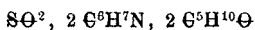
Sie ist in warmem Wasser löslich und erleidet dabei nur zum geringen Theil eine Zersetzung, und auch diese kann durch die Gegenwart freier schwefliger Säure auf ein Minimum reducirt werden. Die heiße bereitete Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von langen weißen Nadeln, welche sich nach dem Trocknen unzersetzt aufbewahren lassen. Der Staub dieser Verbindung reizt zum Niesen. — Beim Erwärmen dieser und der vorigen Verbindung erfolgt Zersetzung unter Bildung der entsprechenden Difenamide nach der allgemeinen Gleichung :



Diese Zersetzung erfolgt indessen bei dem Benzaldehyd viel weniger leicht als bei dem anderen Aldehyden.

Auch die Valeralverbindung enthält die Base als neutrales Sulfit; sie zersetzt sich mit größerer Leichtigkeit als die Oenanthol- und die Benzoylverbindung. Ein Präparat, welches sich zwei Tage lang im Vacuum über Schwefelsäure

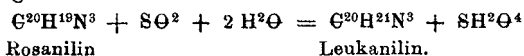
befunden hatte, war stark gefärbt, die Glocke war mit Schwefligsäuregas gefüllt und die Analyse ergab nur noch 12,1 pC. schweflige Säure, während die Formel :



15,1 pC. verlangt.

Rosanilinsulfit und Aldehyde.

Wird Rosanilinhydrat mit wässriger schwefliger Säure befeuchtet, so erscheint sogleich die prachtvoll grüne Farbe, welche die Rosanilinsalze characterisirt. Das Rosanilinsulfit löst sich in überschüssiger schwefliger Säure und bildet eine je nach der Concentration heller oder dunkler gelb bis braun gefärbte Lösung. Diese Lösung enthält das Rosanilin zum Theil als Trisulfit, welches ich nicht in fester Form erhalten konnte, zum Theil als *Leukanilinsalz*, gebildet nach der Gleichung :



Die ersten Antheile des Rosanilinsalzes erleiden diese Umwandlung ziemlich rasch, aber die Beendigung der Reaction erfordert mehrere Stunden. Bei Mengen von 10 bis 20 Grm. habe ich bis zu 12 Stunden warten müssen, ehe die rothe Farbe der Lösung völlig geschwunden war.

Läfst man eine in solcher Weise mit Rosanilinhydrat oder Acetat bereitete Lösung einige Zeit kochen, so läfst das vorhandene Rosanilinpolysulfit seine überschüssige Säure entweichen und die Lösung färbt sich roth. Die Farbe ist indessen nicht das tiefe Dunkelroth der Rosanilinsalzlösungen; diese erscheint jedoch sogleich, wenn man der noch warmen Flüssigkeit einen Krystall von Kaliumchlorat oder etwas Bleisuperoxyd zusetzt; selbstverständlich wird hierdurch das Leukanilinsalz zu Rosanilinsalz oxydirt. Diese rasche und einfache Bildungsweise von Leukanilin und Rückbildung von

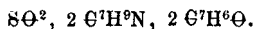
Rosanilin durch eine verdünnte warme Lösung von Kaliumchlorat kann vielleicht in denjenigen Fällen eine praktische Anwendung finden, wo man die rothe Farbe auf den zu färbenden Stoffen selbst hervorbringen will.

Das Rosanilinsulfit verbindet sich nicht direct mit den Aldehyden. Schüttelt man die rothe Lösung des krystallisirten neutralen Sulfits oder auch die nach obiger Weise bereite leukanilinhaltige gelbe Lösung mit irgend einem flüssigen Aldehyd, so erhält man sogleich eine rothe Lösung, und diese Farbe verwandelt sich allmählig in ein je nach dem angewandten Aldehyd helleres oder dunkleres Violettblau. Auch bei dieser Reaction wird der Oenanthaldehyd besser als die übrigen Aldehyde, besonders wenn man die früher erwähnte Mischung von Oenanthol, Salzsäure und wenig Alkohol anwendet. Das Product dieser Reaction ist ein braunes Pulver, in einer fast ungefärbten Flüssigkeit suspendirt; es scheint dieses Pulver von den oben beschriebenen Producten der directen Einwirkung der Aldehyde auf Rosanilinsalze nicht verschieden zu sein. Die Aldehydsubstitute des Rosanilins erleiden durch wässrige schweflige Säure keinerlei Veränderung. Im weiteren Verfolg dieser Thatsache unterwarf ich käufliches Anilinblau der Einwirkung von schwefliger Säure, und auch hier konnte selbst nach 20 stündiger Einwirkung und nachdem man mit der concentrirten Lösung von schwefliger Säure zum Kochen erhitzt hatte, durchaus keine Veränderung wahrgenommen werden. Das Anilinblau ist also in dieser Beziehung widerstandsfähiger als der Indigo, welcher unter wässriger schwefliger Säure eine grünliche Farbe annimmt.

Aldehyde und Sulfit anderer Basen.

Das Toluidin verhält sich zu schwefliger Säure und Aldehyden gerade so wie das Anilin. Es wurde nur die Ver-

bindung von Toluidinsulfit mit Bittermandelöl analysirt. Die Formel ist :



8O^2 gefunden 12,9; berechnet 13,1 pC.

Die anderen organischen Basen, welche ich bis jetzt bezüglich ihres Verhaltens zu schwefliger Säure und Aldehyden geprüft habe, gaben abweichende Resultate. *Aethylanilin*, *Diäthylanilin* und *Chinolin* absorbiren gasförmige schweflige Säure und lösen sich dann in Wasser leicht auf; krystallisirte Sulfiten konnten indessen nicht erhalten werden und weder die ätherische noch die wässrige Lösung gaben mit Oenanthol oder Benzaldehyd eine krystallisirte Verbindung. — Das *Coniin* bildet mit schwefliger Säure ein in glänzenden, anscheinend monoklinen Prismen krystallisirendes Salz, löslich in warmem Wasser und unlöslich in Aether. Eine Aldehydverbindung liefs sich nicht darstellen. Die Sulfiten von *Coniin* und *Aethylanilin* scheinen sich zu den Aldehyden wie die freien Basen zu verhalten, nämlich Difenamide zu bilden. Dasselbe scheint bei dem *Toluylendiamin* stattzufinden. Immerhin möchte ich bezüglich dieser letzteren Base keinen definitiven Schluss aus einem einzigen Versuche ziehen, zu welchem überdies nur wenig Substanz verwendet werden konnte.

Anilinsulfit und Acroleïn, Aceton u. s. w.

Das *Acroleïn* wirkt mit grofser Heftigkeit auf das *Anilinsulfit* ein, selbst dann, wenn man beide Substanzen vorher in Aether gelöst hatte. Erkältet man die verdünnten Lösungen vor der Mischung auf 0° , so entwickelt sich immer noch so viel Wärme, dafs der Aether ins Kochen geräth; hierbei setzt sich eine braune harzige Substanz an den Wänden des Gefäßes ab. Die Reaction ist weniger energisch, wenn man das *Anilinsulfit* in wässriger Lösung anwendet, aber auch

in diesem Falle ist mir die Darstellung einer wohlkrystallisirten Verbindung nicht gelungen. Eine solche existirt indessen ohne Zweifel und man wird sie bei Anwendung gröfserer Acroleinmengen und bei den nöthigen Vorsichtsmafsregeln ebensowohl erhalten, wie bei dem Acetaldehyd.

Das *Aceton* bildet mit dem Anilinsulfit eine in Nadeln krystallisirende Verbindung, welche ich indessen bis jetzt noch nicht näher untersucht habe.

Phenol und *Campher* bilden mit dem Anilinsulfit keine Verbindung, mag man die ätherische oder wässerige Lösung anwenden. Es ist indessen bemerkenswerth, dafs das Phenol sich in grofser Menge in wässrigem Anilinsulfit auflöst.

Nach dem Vorhergehenden kennen wir also drei Arten von Verbindungen von Aldehyden mit Sulfiten :

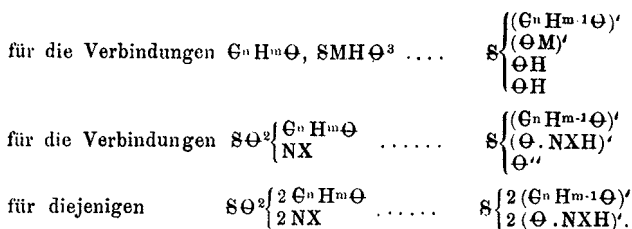
1) Verbindungen der Aldehyde mit normalen Bisulfiten, von der allgemeinen Formel $C^mH^m\Theta$, $SMH\Theta^3$. Diefs sind die von Bertagnini näher untersuchten Verbindungen.

2) Verbindungen mit den s. g. wasserfreien Bisulfiten organischer Basen $C^mH^m\Theta$, NX , $S\Theta^2$.

3) Verbindungen mit neutralen wasserfreien Sulfiten $S\Theta^2$, $2 C^mH^m\Theta$, $2 NX$.

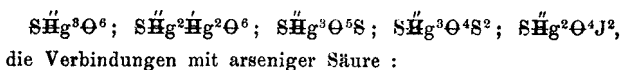
Das Wenige, was wir bis jetzt über diese Verbindungen wissen, und namentlich der Mangel von Analogieen, erlauben uns vorerst nicht, für diese Verbindungen s. g. rationale Formeln aufzustellen. So viel scheint indessen aus dem Character derselben hervorzugehen, dafs dieselben eher von dem Schwefel primitiv abzuleiten, und die Kohlenstoffderivate secundär als Nebenketten zu betrachten seien. Beziehen wir die vorhergehenden Verbindungen auf vieratomigen *) Schwefel ($S = 32$), so würden wir folgende Formeln erhalten :

*) Die Vieratomigkeit des Schwefels ist durch die Arbeiten von Osefele und von Cahours über die Verbindungen des Schwefels

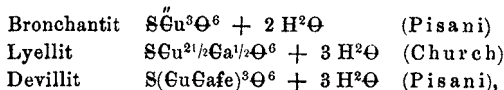


Diese Formeln erlauben, in Ermangelung anderer, wenigstens die betreffenden Verbindungen auf den gleichen Typus zu beziehen. Ich hoffe, aus dem Studium der betreffenden

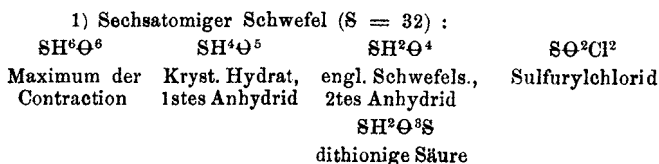
mit den Alkoholradicalen aufser Zweifel gesetzt. Hiermit scheint indessen der Schwefel noch nicht das Maximum der Sättigung erreicht zu haben. Wir kennen eine Reihe von Verbindungen, welche auf eine Sechsatomigkeit hindeuten, wie z. B. die Quecksilbersalze :



$\text{S}''\text{As}^2\Theta^6$ (Reich); $\text{S}''\text{As}^3\text{H}\Theta''$ (Laurent) (Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1863, S. 230), die Mineralien :

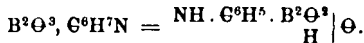


so wie mehrere Verbindungen anderer Metalle. Es ist wohl zu beachten, daß diese Salze sämmtlich polyatome Metalle enthalten, und daß die Annahme einer theilweisen gegenseitigen Sättigung wohl eine andere Formulirung möglich macht. Diese Salze können also nur eine Sechsatomigkeit andeuten, aber sie beweisen dieselbe nicht. Das diesen Salzen entsprechende Hydrat $\text{SH}^6\Theta^6$ existirt in dem Hydrat $\text{SH}^2\Theta^4 + 2 \text{H}^2\Theta$, der stärksten Contraction der Mischungen von concentrirter Säure und Wasser. Hiervon ausgehend, haben wir die folgende Uebersicht über die Säuerungsstufen des Schwefels :

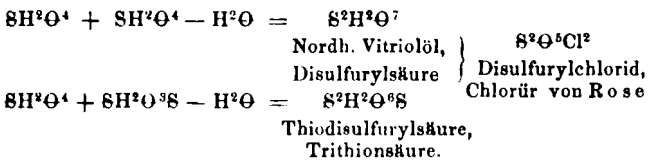
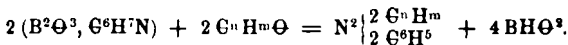


Acetonderivate weitere Anhaltspunkte für eine allgemeinere Betrachtung ziehen zu können.

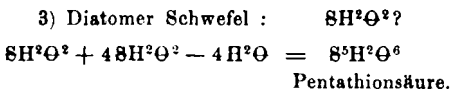
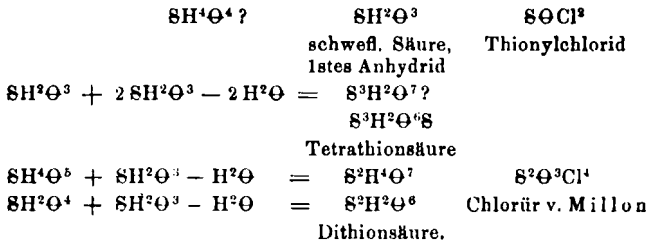
Schließlich erwähne ich noch einer Bildungsweise der Difenamide, bei welcher ein unorganisches Anilid den Ausgangspunkt bildet. In einer Reihe von Untersuchungen über organische Borverbindungen, welche später in einer besonderen Abhandlung dargelegt werden sollen, ist es mir gelungen, ein Boranilid zu erhalten von der Formel



Dieses setzt sich mit Aldehyden bei höherer Temperatur nach folgender Gleichung um :



2) Vieratomiger Schwefel :



Diese Zusammenstellung führt zu einer Reihe neuer Reactionen, auf welche wir später zurückkommen werden.

Es entsteht das dem angewandten Aldehyd entsprechende Difenamid, welches durch Aether von der zugleich entstehenden Borsäure getrennt und dann in bekannter Weise weiter gereinigt wird.

Florenz, im April 1866.

Ueber die Oxydation von Cuminol und Cymol; von *Buliginsky* und *Erlenmeyer*.

Die in den folgenden Zeilen zu beschreibenden Versuche wurden in der Absicht begonnen, einen Beitrag zur Aufklärung der sich widersprechenden Angaben zu liefern, welche von verschiedenen Chemikern über die Oxydationsproducte des Römisch-Kümmelöls gemacht worden sind. Da es uns leider nicht möglich ist, diese Arbeit gemeinschaftlich zum Abschluss zu bringen, weil sich der eine von uns (*Buliginsky*) mit anderen Untersuchungen zu beschäftigen gezwungen ist, unsere bisher angestellten Versuche aber schon einige interessante Resultate geliefert haben, so wollen wir es nicht unterlassen, einen vorläufigen Bericht darüber zu geben.

Wir haben zunächst das Römisch-Kümmelöl durch saures schwefligsaures Natron in der bekannten Weise in seine beiden Bestandtheile getrennt und sowohl das Cuminol, als auch das Cymol, jedes für sich, einerseits der Einwirkung von Chromsäureoxydationsgemisch, andererseits der von Salpetersäure unterworfen.

1) *Oxydation des Cuminols durch Chromsäure.*

15 Grm. Cuminol wurden mit einem Gemisch von 70 Grm. saurem chromsaurem Kali, 93 Grm. Schwefelsäurehydrat und