Aus 1,8 g Glucose wurden 3,1 g Rohproduct vom Schmelzpunkt 85—100° und daraus durch viermaliges Umkrystallisiren aus Alkohol 0,85 g reines β -Glucosepentacetat, Schmelzp. 129,5° bis 130,5°, gewonnen.

Das entspricht ganz den von Behrend und Roth früher erhaltenen Ergebnissen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Marburg.

(Eingelaufen am 13. December 1904.)

Ueber Dinitrophenylpyridiniumchlorid und dessen Umwandlungsproducte;

von Th. Zincke.

[Zweite Mittheilung.]

Ueber die Einwirkung secundärer aromatischer Amine auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid;

von Th. Zincke und W. Wörker.

Wie der Eine von uns gezeigt hat¹⁾, wirken *primäre aromatische Amine* in sehr eigenartiger Weise auf *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* ein; neben *Dinitranilin* entstehen schön roth gefärbte Salze einsäuriger Basen. Nimmt man als Beispiel *Anilin*, so lässt sich der Vorgang durch die folgende Gleichung ausdrücken:

Der Verlauf der Reaction ist genügend aufgeklärt worden; die NH_2 -Gruppe des *Dinitranilins* entsteht aus dem *Stickstoff*

¹⁾ Diese Annalen **330**, 361 und **333**, 312.

des *Pyridins* und zwei Wasserstoffatomen der Anilinmoleküle, während der Rest des *Pyridins* C_5H_5 sich mit den beiden Anilinresten: NHC_6H_5 und Salzsäure zu der rothen Verbindung vereinigt.

Auch die Constitution der so entstehenden Basen ist bis zu einem gewissen Grade ermittelt worden²⁾; es handelt sich hier um Verbindungen, welche auf zwei Körper zurückgeführt werden können:

Für die Anilinverbindung: $C_{17}H_{16}N_2$ würden also die folgenden Formeln in Betracht zu ziehen sein:

Die nahen Beziehungen der durch diese Formeln ausgedrückten Verbindungen sind ohne Weiteres klar; ein einfacher Bindungswechsel genügt, um die Verbindung mit offener Kette in die mit geschlossener überzuführen. Eine Entscheidung darüber, welche der gegebenen Formeln die richtige sei, erscheint somit recht schwierig.

Aus verschiedenen Gründen und namentlich auch im Hinblick auf eine Untersuchung von Claisen³⁾ über ein *Dianilid* des *Oxyacroleins* habe ich mich in den citirten Abhandlungen vorläufig für die Formel mit offener Kette entschieden.

W. König, der dieselben Basen durch Einwirkung von *primären Aminen* auf *Bromcyanpyridin* erhalten hat⁴⁾, spricht

²⁾ Diese *Annalen* **330**, 367 und **333**, 341.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3667 (1903).

⁴⁾ Journ. f. pract. Chem. N. F. **69**, 105 und **70**, 19.

sich in seiner zweiten Abhandlung ebenfalls für diese Formel aus, aber doch nur in dem Sinne, dass es sich hier um *desmotrope Verbindungen* handle, die leicht in einander übergehen können, entsprechend dem folgenden Schema⁵⁾:

Das heisst mit andern Worten: die Basen existiren in zwei leicht in einander überführbaren *isomeren Formen*.

Für eine solche Annahme fehlt aber vorläufig ein ausreichender Beweis; das Auftreten des *bromwasserstoffsauen Dianilids* und einiger anderer Verbindungen in zwei Krystallformen genügt nicht und dürfte sich wohl in anderer Weise erklären lassen. Ich habe diese Erscheinung ebenfalls beobachtet, sie tritt in sehr charakteristischer Weise bei dem *salzsauren Dichlordianilid* auf⁶⁾; hier gehen die rothen Nadeln durch Berührung mit Aceton in compacte blaue Krystalle über und diese werden durch Alkohol wieder roth. Aufgeklärt sind diese Erscheinungen noch nicht, ich glaube aber kaum, dass es sich hier um zwei *strukturverschiedene* Körper handelt, ich kann mir nicht denken, dass die cyklische Verbindung sich so leicht spalten sollte. Das Umgekehrte ist eher denkbar, aber der einmal entstandene Ring dürfte ziemlich stabil sein.

Es kommt aber noch ein Anderes hinzu; liegen in den verschiedenen salzsauren Salzen thatsächlich zwei verschiedene Substanzen vor, so müssten auch die freien Basen in zwei Formen auftreten können. König hat nach dieser Richtung hin gar keine Beobachtungen gemacht; er giebt nur an⁷⁾, dass

⁵⁾ Journ. f. pract. Chem. N. F. **70**, 23.

⁶⁾ Diese Annalen **333**, 319.

⁷⁾ Journ. f. pract. Chem. N. F. **69**, 122.

die freien Basen amorphe, hellgelbe, sich rasch dunkler färbende Niederschläge seien. Das ist nun nicht ganz richtig; die meisten hierher gehörigen Basen sind im Gegentheil schön krystallisierende Verbindungen, unter Umständen allerdings leicht zersetzbar. Bei den freien Basen beobachtet man nun thatsächlich häufig verschiedene Formen, aber diese Verschiedenheit wird, wie schon gezeigt worden ist, durch einen Wassergehalt bedingt⁸⁾. Jedenfalls bedarf es noch sehr eingehender Untersuchungen, ehe hier von verschiedenen isomeren Verbindungen die Rede sein kann. Das Gleiche wird man in Bezug auf den Farbstoffcharakter sagen dürfen, der nach König⁹⁾ bei den Modificationen einiger Verbindungen verschieden ist; auch hier werden weitere Untersuchungen abzuwarten sein, ehe man sichere Schlüsse ziehen kann¹⁰⁾.

Jedenfalls reicht das zur Zeit vorliegende Beobachtungsmaterial nicht aus, um einen sicheren Entscheid zwischen den oben gegebenen Formeln zu ermöglichen; man wird nur sagen

⁸⁾ Diese Annalen **333**, 318, 319 und 324.

⁹⁾ Journ. f. pract. Chem. N. F. **70**, 23.

¹⁰⁾ Nach vorläufigen Versuchen, welche Herr Dr. Ellenberger gelegentlich anderer Untersuchungen über desmotrope Verbindungen mit dem salzsauren Salz $C_{17}H_{14}Cl_2N_2HCl$ ausgeführt hat, liegen die Verhältnisse hier viel complicirter, als es anfänglich schien. So wandelt sich die mit Aceton behandelte, anscheinend wasser- und alkoholfreie Form beim Erwärmen auf 70° um; die rothvioletten Nadeln gehen in blauviolette über, indem gleichzeitig eine merkwürdige Bewegung durch die ganze Masse geht. Beim Abkühlen erscheint unter abermaliger Bewegung die rothviolette Form wieder.

Wird aus Methylalkohol umkrystallisirt, so treten zwei Formen auf: Sechseckige, rothviolette, glänzende Prismen mit blauem Oberflächenschimmer und feine, rothe Nadeln. Zuerst erscheinen die rothen Nadeln, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam in die violetten Prismen umwandeln. Bei höherer Temperatur — etwa $40-50^\circ$ — bilden die Nadeln die stabilere Form. Vielleicht handelt es sich hier um Producte mit verschiedenem Gehalt an Methylalkohol.

können, dass die Formeln mit offener Kette als die wahrscheinlichsten erscheinen.

Die bei der Einwirkung *secundärer Amine* auf *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* von uns gemachten Beobachtungen ändern diese Sachlage aber in erheblichem Maasse, sie sprechen ganz entschieden zu Gunsten der *offenen Kette*. Wir haben Verbindungen erhalten, welche durchaus das Verhalten von *Aldehyden* zeigen, in denen also die Gruppe CHO angenommen werden muss. Aus unseren Versuchen folgt weiter, dass die mit *Anilin* entstehende salzsaure Verbindung $C_{17}H_{17}N_2Cl$ ein Analogon des durch *Methylanilin* sich bildenden Derivates $C_{17}H_{15}N_2(CH_3)_2Cl$ ist; beiden Verbindungen liegt fraglos dieselbe Kohlenstoffkette zu Grunde.

Die Einwirkung von *Methylanilin* vollzieht sich unter denselben äusseren Erscheinungen wie die des Anilins; es entsteht *Dinitranilin* und ein intensiv rothgefärbtes salzsaures Salz:

Für das Salz kommen, entsprechend dem oben Gesagten, zwei Formeln in Betracht:

Auch hier wird man mit der Möglichkeit rechnen müssen, dass die primär entstehende Verbindung I durch einen Bindungswechsel in die cyclische, aller Wahrscheinlichkeit nach viel beständigere Verbindung II übergehen kann. Ganz aus-

geschlossen erscheint uns dagegen für das *Methylanilinderivat* eine Desmotropie, wie sie König für die Anilinverbindung annimmt, obwohl auch hier Verschiedenheit in Form und Löslichkeit beobachtet worden ist. Abgesehen davon, dass eine Wanderung der CH_3 -Gruppe durchaus unwahrscheinlich ist, müsste sie zu der folgenden Verbindung führen:

Dann aber hätte bei den Spaltungen, welche unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden, wenigstens einmal *Anilin* oder *Dimethylanilin* auftreten sollen. Nach unseren Beobachtungen ist das aber nicht der Fall, bei allen Versuchen haben wir nur *Methylanilin* erhalten¹¹⁾.

Nach unserer Meinung kann es sich daher in Bezug auf die Constitution der Methylanilinverbindung nur um die beiden oben gegebenen Formeln (I und II) handeln.

Wie schon gesagt wurde, sprechen unsere Beobachtungen für die offene Formel. Bei der Zersetzung der Verbindung mit Salzsäure haben wir insofern keine befriedigenden Resultate erhalten, als das einzige fassbare Product *Methylanilin* war. Daneben entstanden dunkle, amorphe Substanzen, auch machte sich ein eigenartiger aromatischer Geruch bemerkbar, wie er

¹¹⁾ W. König will allerdings hierbei *Dimethylanilin* erhalten haben; er spricht von „einer leicht zu bewirkenden Abspaltung von *Dimethylanilin* aus dem aus Methylanilin und Bromcyanpyridin entstehenden Körper“. Diese Angabe steht in directem Widerspruch mit unseren Beobachtungen, wir haben niemals auch nur Spuren von *Anilin* oder *Dimethylanilin* nachweisen können. Zu einem gleichen Resultate sind wir bei der Untersuchung des mit *Dimethylamin* entstehenden Körpers gelangt; bei der Spaltung erhielten wir *Dimethylamin* und nicht *Trimethylamin*. Die Versuche sind mehrfach wiederholt worden, da wir anfangs der Ansicht waren, dass die mit secundären Aminen entstehenden Verbindungen anders constituirt seien.

auch bei der Zersetzung des rothen Alkaliproductes mit Salzsäure beobachtet wurde (diese Annalen 333, 306).

Die Spaltung des *Methylanilinderivates* lässt sich durch die Gleichung:

ausdrücken; ihr Verlauf steht mit der Annahme einer offenen Kette gut im Einklang. Eine cyklische Verbindung, wie sie durch Formel II ausgedrückt wird, sollte keine so weit gehende Zersetzung zeigen, hier erscheint als das Wahrscheinlichste ein Ersatz von $\text{CH}_3\text{-N-C}_6\text{H}_5$ durch OH (vergl. Formel V).

Die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ entzieht sich auch bei der obigen Spaltung der Beobachtung, sie ist augenscheinlich sehr leicht zersetzbar, wie sich das auch bei der Zersetzung des rothen Alkaliproductes gezeigt hat, nur dass dort die Erscheinungen andere waren. Hier liegen noch Widersprüche vor, die aufgeklärt werden müssen.

Ausnehmend glatt verläuft dagegen die Einwirkung von Alkali auf das *Methylanilinderivat*: es spaltet sich ein Mol. *Methylanilin* ab und man erhält eine Verbindung von der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$; die Reaction verläuft also nach der Gleichung:

Für die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$ können auf Grund der beiden für das *Methylanilinderivat* gegebenen Ausdrücke (I und II) die folgenden drei Formeln in Betracht kommen:

Die Formel III leitet sich ohne Weiteres aus I ab, IV kann durch Bindungsverschiebung aus III hervorgehen, könnte aber auch aus der cyklischen Verbindung II durch Oeffnen des

Ringes unter Aufnahme von H_2O , Abspalten von Methylanilin und Wiederschliessen der offenen Kette sich bilden, V endlich leitet sich in leicht verständlicher Weise von der cyklischen Verbindung II ab.

Der fragliche Körper $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$ zeigt nun ganz und gar das Verhalten eines *Aldehyds*: er reducirt ammoniakalische Silberlösung, giebt mit Hydroxylamin ein gut charakterisirtes *Oxim*: $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}(\text{NOH})$ und mit Phenylhydrazin ein *Hydrazon*. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)$. Es kann kaum ein Zweifel sein, dass hier ein Körper vorliegt, welcher die Aldehydgruppe enthält; er wird der Formel III entsprechen, woraus dann in einfacher Weise weiter folgen würde, dass die *Methylanilinverbindung* durch die Formel I ausgedrückt werden muss. Nur durch Annahme einer complicirten Reaction wird man den Aldehyd III aus einer Verbindung herleiten können, wie sie Formel II ausdrückt.

Mit der obigen Schlussfolgerung steht in sehr gutem Einklang, dass sowohl das *Oxim*, als auch das *Hydrazon* direct aus der rothen salzsauren Methylanilinverbindung dargestellt werden können. Der Zusammenhang aller dieser Verbindungen liegt auf der Hand, die folgenden Formeln zeigen ihn:

Die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$ (Formel III) reagirt aber auch bei Gegenwart von Salzsäure mit grosser Leichtigkeit mit primären und secundären Arylaminen und vielen anderen Sub-

stanzen, welche die NH_2 -Gruppe enthalten, so z. B. mit Amidosäuren, mit Sulfanilsäure u. a. m. Man kann auf diese Weise eine ganze Reihe von Verbindungen darstellen, welche sich alle durch schön rothe Farbe auszeichnen.

Mit *Methylanilin* entsteht natürlich das ursprüngliche Product zurück, mit *Anilin* die correspondirende gemischte Verbindung:

aus welcher mit Alkali leicht die freie Base abgeschieden werden kann. Gegen Salzsäure verhält sich diese Verbindung wie das Dianilid (vergl. den experimentellen Theil).

Aus dem früher beschriebenen *Dianilid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$, und seinen Homologen¹²⁾ hat trotz vielfacher Versuche der Aldehyd:

welcher der Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NO}$ entsprechen würde, nicht dargestellt werden können; die Einwirkung von Alkali führt zu theerigen und harzigen Producten. Wohl aber ist es möglich gewesen, das *Dianilid*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$, in ein *Oxim* und in ein *Hydrazon* überzuführen, welche sich der obigen Reihe einfügen; sie entsprechen den Formeln:

Die Existenz dieser Verbindungen ist ein weiterer Beweis dafür, dass die Anilin- und die Methylanilinverbindung zusammengehören, sie leiten sich mit ihren Homologen von einem bis jetzt noch unbekannten *Imidamid* ab:

Ob eine derartige Verbindung ebenso wie die *Arylamine* von der allgemeinen Formel:

¹²⁾ Diese Aunalen **333**, 314–326.

eine einsäurige Base ist, lässt sich vorläufig nicht sagen. Möglich wäre es schon, dass sie sich wie die *Amidine* und das *Guanidin* verhielte und nur ein Äquivalent Säure aufnähme. Die Säure würde dann in Bindung mit der Imidgruppe anzunehmen sein, welche jetzt als die basischere betrachtet wird¹³⁾.

Es ist jedenfalls bemerkenswerth, dass die oben formulirten *Arylaminverbindungen* einsäurige Basen sind und dass auch die mit secundären Arylaminen entstehenden Verbindungen wenig Neigung haben, ein zweites Mol. Salzsäure zu binden. Ein Salz von der Formel:

haben wir noch nicht darstellen können, doch sprechen einige Beobachtungen dafür, dass es unter gewissen Bedingungen existenzfähig ist; es verliert aber leicht HCl und kann z. B. nicht in ein Platindoppelsalz übergeführt werden.

Bei dem entsprechenden Methylbromanilinderivat ist keine Beobachtung gemacht worden, welche für die Aufnahme eines zweiten Moleküls Salzsäure sprechen könnte.

Der Rest $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ und noch mehr der Rest $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ ist in der Farbbase demnach nur sehr schwach basischer Natur. Ein gleiches Verhalten könnte der Rest $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ zeigen, dann aber würde die Säure an dem doppelt gebundenen Stickstoffatom stehen und die mit primären und secundären Aminen entstehenden Verbindungen liessen sich in übereinstimmender Weise formuliren:

¹³⁾ Vergl. Werner, diese Annalen **322**, 304 (1902).

Ausgeschlossen erscheint eine derartige Stellung der Säure auf keinen Fall, bestimmt nachweisen lässt sie sich zur Zeit nicht. Erwähnt muss jedoch werden, dass der *Aldehyd* (Formel III), welcher kein doppelt gebundenes Stickstoffatom enthält, noch basischen Charakter besitzt und ein Platindoppelsalz giebt; auch die *Oxime* zeigen noch ein schwach basisches Verhalten. (Vergl. im Uebrigen den experimentellen Theil.)

Der nahe Zusammenhang der mit primären und secundären Arylaminen entstehenden Verbindungen, wie ihn die obigen Formeln darlegen, hat sich auch auf experimentellem Wege nachweisen lassen. Es ist allerdings bis jetzt nicht gelungen, in das Anilinderivat Methyl einzuführen und es so in das Methylanilinderivat umzuwandeln, wohl aber kann das *Methylanilid* leicht in das *Anilid* übergeführt werden; es genügt, die Methylanilinverbindung in der Kälte mit Anilin stehen zu lassen, um vollständige Umwandlung zu erreichen. Wendet man an Stelle von Anilin *p-Chloranilin* an, so erhält man das früher beschriebene sehr charakteristische *p-Chloranilinderivat*¹⁴⁾. Um eine umkehrbare Reaction handelt es sich bei diesen Umwandlungen aber nicht; auch durch einen grossen Ueberschuss von Methylanilin lässt sich das Anilinderivat nicht in das Methylanilinderivat überführen.

Auch diese Reaction spricht wieder für das Vorhandensein einer offenen Kette in den fraglichen Verbindungen. Man kann hier eine einfache Verdrängung der secundären Reste durch die primären annehmen, während bei Zugrundelegung der cyklischen Formel (II) eine Sprengung und Wiederschliessung des Ringes vorausgesetzt werden muss; ein einfacher Uebergang:

¹⁴⁾ Diese Annalen **333**, 319.

ist jedenfalls ausgeschlossen.

Sehr gut steht auch die Formel I mit der Farbstoffnatur der Verbindungen in Uebereinstimmung, worauf wir besonderen Werth legen. In ganz ungezwungener Weise lassen sich diese Farbbasen mit Verbindungen der Rosanilinreihe vergleichen. In beiden kann die als Chromophor wirkende Gruppe durch die Formel $\text{N}=\text{X}=\text{C}$ zum Ausdruck gebracht werden; bei den Farbbasen aus Pyridin ist $\text{X} = \text{C}_4\text{H}_4$, bei den Rosanilinfarbstoffen $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_4$;

Wird in dem sechsgliedrigen Ringe die zweiwerthige Gruppe $-\text{CH}=\text{CH}-$ durch zwei At. Wasserstoff ersetzt, so resultirt die viergliedrige Kette der Pyridinfarbbasen.

Ungleich schwieriger ist der Farbstoffcharakter der Verbindungen mit der geschlossenen Formel II zu erklären; eine eigentliche chromophore Gruppe lässt sich hier nicht erkennen. Die Stammsubstanz der verschiedenen Farbbasen würde aber ein theilweise hydirtes Pyridin,

sein und dieses könnte den Farbstoffcharakter bedingen. Diese Annahme wird auch von König gemacht¹⁵⁾; ob man aber so

¹⁵⁾ Journ. f. pract. Chem. N. F. **69**, 120.

weit gehen darf, diese Farbbasen mit Chinoxalinfarbstoffen zu vergleichen, lassen wir einstweilen dahingestellt.

Ausser *Methylanilin* haben wir noch verschiedene andere secundäre Arylamine: *Aethylanilin*, *Methyl-p-toluidin* und *Methylbromanilin* auf *Dinitrophenylpyridiniumchlorid* einwirken lassen. Der Verlauf der Reaction ist der gleiche; unter Abscheidung von *Dinitroanilin* bilden sich die intensiv roth gefärbten salzsauren Salze der Farbbasen. Untersucht haben wir vorläufig nur die mit *Methyl-p-bromanilin* entstehende Verbindung, welche leicht in reinem Zustande dargestellt werden kann; sie war insofern von Wichtigkeit, weil wir anfangs mit *Methylanilin* kein einfaches salzsaures Salz erhalten konnten. Mit der gebromten Base kommt man sofort zu einer reinen Verbindung, welcher wir entsprechend dem vorhin Ausgeführten die Formel:

geben.

Ihr Verhalten ist das der bromfreien, mit Hülfe von Alkali kann sie leicht in den Aldehyd:

übergeführt werden, aus dem sich dann weitere Verbindungen darstellen lassen. Erwähnen wollen wir nur die mit *Methylanilin* und Salzsäure dargestellte Verbindung (VI), welche isomer ist mit der aus dem bromfreien Aldehyd (III) durch Einwirkung von *Methylbromanilin* und Salzsäure erhaltenen (VII).

Wie die obigen Erörterungen zeigen, lassen sich alle bis jetzt gemachten Beobachtungen mit der Annahme einer offenen Kette in den Farbbasen gut erklären, in mancher Hinsicht sogar viel einfacher und leichter, als wenn man von der geschlossenen Kette ausgeht. Namentlich die Farbstoffnatur der Verbindungen wird mit der Ringformel nur schwierig in befriedigender Weise gedeutet werden können. Als endgültig widerlegt möchten wir diese Formel (II) aber nicht hinstellen; es können noch Beobachtungen gemacht werden, welche zu ihren Gunsten sprechen.

Auffällig erscheint die grosse Reactionsfähigkeit der Verbindung $C_{12}H_{13}NO$, welche wir durch die Annahme der Aldehydgruppe erklären (Formel III). Verschiedene Aldehyde, welche wir in gleicher Weise mit secundären Arylaminen und Salzsäure behandelt haben, zeigten aber keineswegs diese Reactionsfähigkeit, nur aus dem *Zimmtaldehyd* haben wir mit Methylanilin eine leicht zersetzliche Verbindung erhalten, welcher die Formel:

zukommen dürfte. (Vergl. den experimentellen Theil.)

Die fünfgliedrige Kohlenstoffkette müsste demnach von wesentlichem Einfluss auf die Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe und auf die Beständigkeit der entstehenden Verbindungen sein.

Mit der Ringformel (IV) lässt sich das Verhalten der Verbindung $C_{12}H_{13}NO$ aber noch weniger erklären; als Grundsubstanz würde dann das Anhydrid eines zweiwerthigen Alkohols mit zwei Doppelbindungen anzusehen sein, und dass ein solcher Körper sehr reaktionsfähig sein sollte und sein Sauerstoffatom so leicht gegen Arylaminreste austauschen sollte, ist kaum anzunehmen.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Methylanilin und Methyl-p-bromanilin auf Dinitrophenylpyridiniumchlorid.

Verbindung $C_{19}H_{21}N_3Cl$.

Cl

Das Pyridiniumsalz wird mit zwei Theilen Alkohol und einem Theil frisch destillirtem Methylanilin drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und die tief rothe Lösung dann in überschüssige, stark verdünnte Salzsäure gegossen. Das entstandene *salzsaure Salz* scheidet sich mit dem *Dinitroanilin* in Form eines dicken, rothen Breies ab, der abgesaugt und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wird. Das Filtrat enthält meist noch etwas unverändertes Pyridiniumsalz, längere Einwirkung erhöht aber kaum die Ausbeute. Um die Hauptmenge des beigemischten *Dinitranilins* zu entfernen, erhitzt man das abgesaugte Reactionsproduct mit soviel Wasser zum Sieden, dass alles salzsaure Salz in Lösung geht, filtrirt siedend heiss und setzt zum Filtrat Salzsäure. Das Salz scheidet sich in feinen, rothen Nadelchen ab, welche abgesaugt und nach dem Trocknen zur Beseitigung der letzten Antheile Dinitranilin mit wenig warmem Aceton ausgezogen werden.

Das so gereinigte Product ist für die meisten Verwendungen ausreichend rein; die Ausbeute beträgt 70—75 pC. der berechneten.

Zur völligen Reinigung kann man es nochmals in wenig heissem Wasser auflösen und unter Zusatz von Salzsäure auskrystallisiren lassen oder man löst in Methylalkohol und fällt mit Aether oder verdünnter Salzsäure aus. Auch aus heissem Aceton lässt sich das Salz umkrystallisiren; es löst sich leicht aber nur in frisch gefälltem Zustande.

Die Einwirkung von Methylanilin kann auch ohne Lösungsmittel vor sich gehen; auf einen Theil Pyridiniumsalz wendet

man dann 1,5 Theile Methylanilin an, erwärmt aber nur kurze Zeit — etwa eine Stunde — im Wasserbade und lässt die Reaction durch längeres Stehen in der Kälte sich vollenden. Der erhaltene dicke, braunrothe Brei wird mit verdünnter Salzsäure gut durchgerührt, das ausgeschiedene Product abgesaugt und wie oben behandelt.

Das *salzsaure Salz*, $C_{19}H_{21}N_2Cl$, ist in heissem Wasser leicht löslich, beim Erkalten der heissen Lösung scheidet es sich in feinen, rothen, stark verfilzten Nadeln ab, welche Wasser enthalten und beim Trocknen einen violetten Ton annehmen. In salzsäurehaltigem Wasser ist es schwer löslich. Von Methylalkohol wird das *salzsaure Salz* schon in der Kälte leicht gelöst, auf Zusatz von Aether fällt er als hellrother, krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Trocknen dunkel färbt. Fällt man die methylalkoholische Lösung mit verdünnter Salzsäure (zehnprocentig), so erhält man kleine, rothe Nadelchen, welche *Methylalkohol* und noch *ein Mol. Salzsäure* enthalten (vergl. Analyse 3). In sehr schönen dicken, rothen Nadeln erhält man das Salz beim Umkrystallisiren aus heissem Aceton, im durchfallenden Lichte sind sie rubinroth, im auffallenden dagegen violett; sie sind wasserfrei, enthalten aber, ebenso wie die mit Aether gefällte Substanz, mehr Salzsäure als der obigen Formel entspricht. Der Schmelzpunkt liegt bei $116-118^\circ$, beim Schmelzen tritt Zersetzung ein.

Die Analysen boten insofern Schwierigkeiten, als es kaum gelang, beim Trocknen Gewichtsconstanz zu erzielen; schon bei 50° tritt langsam Zersetzung ein. Einige der ausgeführten Analysen theilen wir hier mit.

1) Aus Aceton umkrystallisirt (I, II, III) und aus Methylalkohol mit Aether gefällt (IV, V, VI). Die Proben im Vacuum bei 45° 60 Stunden getrocknet.

I.	0,1490 g	gaben	0,3666 CO_2	und	0,0871 H_2O .
II.	0,1326 g	„	10,3 ccm	Stickgas bei 15°	und 742,5 mm Druck.
III.	0,1610 g	„	0,0732	$AgCl$.	
IV.	0,1533 g	„	0,3896 CO_2	und	0,1027 H_2O .

V. 0,2191 g gaben 17,3 ccm Stickgas bei 15° und 745 mm Druck.

VI. 0,1736 g „ 0,0916 AgCl.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	72,90	67,12	—	—	69,31	—	—
H	6,78	6,54	—	—	6,51	—	—
N	8,98	—	8,95	—	—	9,05	—
Cl	11,34	—	—	13,05	—	—	11,24

2) Aus Wasser umkrystallisirt und bei gewöhnlicher Temperatur drei Tage im Vacuum getrocknet.

I. 0,1741 g gaben 0,4286 CO_2 und 0,1102 H_2O .

II. 0,1952 g „ 0,0790 AgCl.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl, 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	67,10	67,14	—
H	7,13	7,08	—
Cl	10,43	—	10,01

3) Aus Methylalkohol mit Salzsäure gefällt und bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet.

I. 0,1628 g gaben 0,3555 CO_2 und 0,1038 H_2O .

II. 0,1890 g „ 0,1196 AgCl.

	Berechnet für $C_{19}H_{21}N_2Cl, HCl, 3CH_3OH$	Gefunden	
		I.	II.
C	59,28	59,56	—
H	7,64	7,14	—
Cl	15,92	—	15,65

In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die verschiedenen salzsauren Salze fast farblos auf; Wasser scheidet aus der Lösung das Sulfat in Form eines dicken, rothen Niederschlags ab. Mit Kaliumchromat entsteht in der Eisessiglösung des salzsauren Salzes ein braunrother Niederschlag, mit Jodjodkalium in der alkoholischen Lösung ein in violetten Nadeln krystallisirendes *Polyjodid*, welches unter Zersetzung bei 170° bis 172° schmilzt.

Platindoppelsalz. Durch Füllen in methylalkoholischer Lösung dargestellt und durch Auskochen mit Alkohol gereinigt.

Schön rother, krystallinischer Niederschlag, unter Zersetzung bei 192° schmelzend.

- I. 0,1591 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2755 CO₂ und 0,0666 H₂O.
 II. 0,1699 g, „ 100° „ „ 0,0345 Pt.

	Berechnet für (C ₁₉ H ₂₁ N ₂) ₂ PtCl ₆	Gefunden	
		I.	II.
C	47,40	47,23	—
H	4,41	4,65	—
Pt	20,25	—	20,30

Zersetzung des salzsauren Salzes C₁₉H₂₁N₂Cl durch Salzsäure.

Beim Erhitzen des Salzes mit verdünnter Salzsäure findet vollständige Zersetzung statt; neben schwarzen, fast kohligen Producten entsteht *Methylanilin*, ein Ergebniss, dessen Bedeutung schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist.

Man erhitzt das salzsaure Salz mit zehn Theilen 50 procentigem Alkohol und zwei Theilen concentrirter Salzsäure; es tritt bald Dunkelfärbung der Lösung und Abscheidung schwarzer, amorpher Flocken ein; gleichzeitig macht sich ein zimmtähnlicher Geruch bemerkbar, der wohl von Zersetzungsproducten des Körpers C₆H₅O₂ herrührt¹⁶⁾. Die Einwirkung ist beendet, wenn eine Probe der Lösung beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser kein salzsaures Salz mehr abscheidet. Man verdünnt dann mit Wasser, filtrirt die ausgeschiedenen schwarzen Producte ab, übersättigt mit Alkali und destillirt im Dampfstrom das *Methylanilin* ab. Das Destillat wurde dann mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und mit Platinchlorid gefällt. Das so erhaltene, mit Alkohol gewaschene Platindoppelsalz wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

- I. 0,1928 g gaben 0,0602 Pt.
 II. 0,1362 g „ 0,0426 Pt.

	Berechnet für (C ₇ H ₁₀ N) ₂ PtCl ₆	Gefunden	
		I.	II.
Pt	31,23	31,22	31,28

¹⁶⁾ Ein Versuch, diese riechenden Substanzen durch Destillation mit Wasserdampf zu isoliren, ergab ein negatives Resultat.

Nach dem Erscheinen der zweiten Mittheilung von W. König, in der angegeben wird, dass das bromwasserstoffsaure Salz bei der Spaltung *Dimethylanilin* liefere, haben wir den obigen Versuch in grösserem Maassstabe wiederholt. Wir mussten mit der Möglichkeit rechnen, dass unser vermeintliches *Methylanilin* ein Gemisch von *Dimethylanilin* mit *Anilin* gewesen sei (vergl. die Einleitung).

Der Versuch hat ein absolut sicheres Resultat ergeben, die erhaltene basische Verbindung zeigte einen ganz constanten Siedepunkt, sie gab in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit *keine Spur von Diazosalz* — Prüfung mit R-Salz — und ebensowenig *Nitrosodimethylanilin*, sondern nur eine farblose, ölige Abscheidung von Nitrosomethylanilin.

Die Abwesenheit von *Dimethylanilin* wurde auch mit Hilfe einer von Dr. Fries ermittelten, sehr empfindlichen Probe dargethan¹⁷⁾. Löst man Dimethylanilin in Eisessig und setzt bis zur Bräunung Brom hinzu, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein braunes *Perbromid* aus, welches mit verdünntem Ammoniak intensiv grün wird.

Verbindung $C_{19}H_{19}Br_2N_2Cl$,

Man lässt die Einwirkung von *Methyl-p-bromanilin*¹⁸⁾ auf das *Pyridiniumsalz* am besten ohne Lösungsmittel vor sich

¹⁷⁾ Mündliche Mittheilung.

¹⁸⁾ Das zu diesen Versuchen dienende Methylbromanilin wurde in der folgenden Weise dargestellt: 20 g Methylanilin wurden in 40 g Eisessig gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und langsam 32 g Brom zufließen gelassen, der Eisessig dann im luftverdünnten Raume bei Wasserbadtemperatur abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Die höher bromirten Antheile bleiben hierbei ungelöst, man filtrirt, setzt die Basen durch Ammoniak in Freiheit, nimmt mit Aether auf, trocknet mit Kali und destillirt schliesslich nach Abdunsten des Aethers im

gehen. Auf 10 g des Salzes werden 20 g Amin angewendet und die Mischung drei Stunden im Wasserbade digerirt; man lässt dann noch einige Zeit stehen, verdünnt mit etwas Alkohol und fällt das entstandene salzsaure Salz durch Zusatz von Wasser und Salzsäure aus, wäscht und trocknet auf Thon. Zur Entfernung des *Dinitroanilins* wird einige Male mit wenig warmem Aceton ausgezogen, das Salz wiederholt in Methylalkohol gelöst und mit Aether wieder ausgefällt. Es bildet dann glänzend rothe Blättchen, welche beim Trocknen dunkelviolett werden. Aus Aceton, worin es schwer löslich ist, krystallisirt das Salz in Nadeln, welche im auffallenden Lichte violett, im durchfallenden dunkelroth erscheinen. Der Schmelzpunkt ist unscharf; gegen 200° sintert die Substanz zusammen und schmilzt dann unter völliger Zersetzung bei 205—208°.

Zur Analyse wurden die bei 90° im Vacuum getrockneten Blättchen verwendet.

- I. 0,1510 g gaben 0,2680 CO₂ und 0,0580 H₂O.
 II. 0,1596 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 10,6° und 737 mm Druck.
 III. 0,1553 g „ 0,1707 Halogensilber (2 AgBr, AgCl).

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ Br ₂ N ₂ Cl	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	48,44	48,40	—	—
H	4,08	4,30	—	—
N	5,97	—	6,11	—
Br	33,98	—	—	33,86
Cl	7,53	—	—	7,55

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Salz fast farblos, Wasser fällt aus der Lösung das Sulfat in dicken, rothen Flocken. Beim Kochen mit Salzsäure tritt unter Abscheidung schwarzer Producte rasch Zersetzung ein.

luftverdünnten Raume. Das *Methyl-p-bromanilin* ging bei 136° bis 138° unter 12 mm Druck über; es bildete ein schwach gelbes, anisartig riechendes Oel (0,1912 g gaben 0,1900 AgBr. Berechnet 42,97, gefunden 42,29). Die Ausbeute betrug gegen 70 pC. der berechneten.

Platindoppelsalz. In methylalkoholischer Lösung durch Fällen dargestellt und mit Alkohol ausgekocht. Ziegelrothes, krystallinisches Pulver, das bei etwa 170° anfängt zusammenzusintern und gegen 187° unter Zersetzung schmilzt.

0,2079 g gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,031 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{19}H_{19}Br_2N_3)_2PtCl_6$	
Pt	15,25	15,45

Einwirkung von Alkali auf die Methylanilin- und die Methylbromanilinverbindung.

Alkali wirkt auf die Salze beider Verbindungen in gleicher Weise ein; der Rest $=N(CH_3)Ar$ wird abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt.

Das *Methylanilidsalz* wird in fünf Theilen Methylalkohol in der Wärme gelöst, fünf Theile einer 20 procentigen Soda-Lösung zugesetzt und dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction tritt sofort ein, die rothe Farbe der Lösung verschwindet und es scheiden sich gelbe, ölige Tropfen ab, welche bald krystallinisch erstarren, gleichzeitig macht sich der Geruch nach *Methylanilin* bemerkbar. Man lässt dann erkalten, verdünnt mit Wasser und säuert eben mit Essigsäure an; der ausgeschiedene gelbe, flockige Niederschlag wird nach einigem Stehen abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Niederschlag und Aetherauszug reinigt man durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin unter Zusatz von Thierkohle. Die Ausbeute beträgt bis zu 75 pC. der berechneten.

Die *Verbindung* $C_{12}H_{13}NO$ ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Wasser und in Benzin; sie krystallisirt in langen, seideglän-

zenden Nadeln, welche bei 78—80° unter Zersetzung schmelzen; beim Reiben wird sie stark elektrisch.

Zur Analyse wurde im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

I. 0,1700 g gaben 0,4791 CO₂ und 0,1124 H₂O.

II. 0,1918 g „ 12,4 ccm Stickgas bei 11° und 748,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₂ H ₁₃ NO	I.	II.
C	76,93	76,87	—
H	7,02	7,39	—
N	7,05	—	7,59

Die Verbindung hat noch basische Eigenschaften, sie löst sich leicht mit gelber Farbe in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Die Lösungen nehmen aber rasch eine dunkle Farbe an, es tritt Zersetzung unter Abscheidung schwarzer Flocken ein und die Lösung enthält *Methylanilin*, das leicht nachweisbar ist¹⁹⁾. Auch die Doppelsalze, welche die Verbindung zu bilden vermag, sind wenig haltbar (vergl. unten). Oxydationsmittel greifen die Verbindung energisch an, ein fassbares Product wurde aber nicht erhalten. Mit concentrirter Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) tritt Feuererscheinung ein; ammoniakalische Silberlösung wird sofort reducirt.

Gegen Alkali ist die Verbindung ziemlich beständig, erst beim Kochen tritt Zersetzung ein.

Mit *Hydroxylamin* entsteht ein gut charakterisirtes *Oxim*, mit *Phenylhydrazin* ein *Hydrazon*; beide Verbindungen lassen sich auch direct aus dem rothen *Methylanilidsalz* darstellen; sie sind weiter unten beschrieben worden. Auch mit *primären* und *secundären Arylaminen* und ähnlichen Verbindungen reagirt der Aldehyd bei Gegenwart von Salzsäure sehr leicht; man

¹⁹⁾ Der Nachweis des Methylanilins geschah ähnlich wie oben, die saure Lösung wurde mit Alkali übersättigt, das Methylanilin an Salzsäure gebunden, die Lösung eingedampft und mit Platinchlorid gefällt. 0,2884 g des so dargestellten Platindoppelsalzes gaben 0,0903 Pt, also 31,31 pC., während sich 31,23 pC. berechnen.

kann auf diese Weise eine grosse Zahl schöner und gut charakterisirter Körper darstellen, von denen einige später erwähnt werden sollen. Mit *Methylanilin* bildet sich natürlich das Ausgangsproduct, das rothe Methylanilidsalz zurück.

Salze der Aldehydverbindung. Der Aldehyd hat, wie schon erwähnt wurde, basische Eigenschaften, zersetzt sich aber unter dem Einfluss von Mineralsäuren so rasch, dass Salze nicht dargestellt werden können. Auch die *Doppelsalze*, welche mit Quecksilberchlorid und mit Zinnchlorür als gelbe, ölige Fällungen entstehen, werden rasch dunkel und zersetzen sich, nur das *Platindoppelsalz* hat sich annähernd rein darstellen lassen. Ziemlich beständig ist dagegen das *Pikrat*.

Platindoppelsalz. Man löst den Aldehyd in 20 Theilen fünfprocentiger kalter Salzsäure, fügt das gleiche Volumen Alkohol zu und fällt mit Platinchlorid aus. Der anfangs ölige oder harzige Niederschlag wird beim Reiben bald krystallinisch; man saugt *sofort* ab, wäscht mit Alkohol und Aether aus und trocknet im luftverdünnten Raume. Röthlichbraunes, krystallinisches Pulver, bei 157—160° unter Zersetzung schmelzend.

I. 0,2288 g gaben 0,3105 CO₂ und 0,0753 H₂O.

II. 0,1664 g „ 0,0411 Pt.

	Berechnet für	Gefunden	
	(C ₁₂ H ₁₄ NO) ₂ PtCl ₆	I.	II.
C	36,74	37,02	—
H	3,61	3,68	—
Pt	24,84	—	24,70

Pikrat. Durch Fällen in alkoholischer Lösung dargestellt und aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Lange, glänzende, hellbraune Nadeln, bei 142—144° unter Zersetzung schmelzend.

Der bromhaltige Aldehyd wird aus der salzsauren Methylbromanilinverbindung in derselben Weise dargestellt, wie der

eben beschriebene bromfreie. Zur Reinigung krystallisirt man aus Benzol-Benzin um.

Der *Aldehyd* $C_{12}H_{12}BrNO$ krystallisirt in gelblichen, büschelförmig angeordneten, schiefwinkligen Tafeln oder breiten Nadeln, welche sich im Sonnenlichte dunkler färben und braun werden. In Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol ist er leicht löslich, in Benzin und Wasser schwer löslich; er schmilzt unter Zersetzung bei $116-117^{\circ}$.

Zur Analyse wurde bei 60° im Vacuum getrocknet.

- I. 0,1517 g gaben 0,2997 CO_2 und 0,0608 H_2O .
 II. 0,1457 g „ 0,1023 AgBr.
 III. 0,1971 g „ 9 ccm Stickgas bei $13,5^{\circ}$ und 749,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}BrNO$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	54,11	53,89	—	—
H	4,56	4,49	—	—
Br	30,04	—	29,87	—
N	5,28	—	—	5,31

Im chemischen Verhalten gleicht der gebromte Aldehyd durchaus dem bromfreien; er ist ebenfalls sehr reactionsfähig und zeigt wie dieser noch basische Eigenschaften. Die Salze sind wenig beständig, ihre Lösungen färben sich rasch dunkel und scheiden fast schwarze Flocken ab.

Das *Platindoppelsalz* wurde wie bei der bromfreien Verbindung dargestellt; es bildet ein hellbraunes, krystallinisches Pulver, verändert sich aber leicht.

0,1926 g gaben 0,0393 Pt.

Pt	Berechnet für $(C_{12}H_{12}BrNO)_2PtCl_6$	Gefunden
	20,69	20,41

Diese Verbindung kann sowohl aus dem oben beschriebenen Aldehyd als auch aus dem salzsauren Methylanilidderivat er-

halten werden; im letzteren Falle bildet sich der Aldehyd als Zwischenproduct.

Zur Darstellung aus dem Aldehyd löst man diesen in Methylalkohol, setzt salzsaures Hydroxylamin und Sodalösung im Ueberschuss hinzu und erhitzt kurze Zeit; das *Oxim* scheidet sich bald krystallinisch ab. Aus dem salzsauren Methylanilid gewinnt man das *Oxim* am besten in folgender Weise: Das Salz wird mit zehn Theilen Methylalkohol erwärmt, $\frac{1}{2}$ Theil salzsaures Hydroxylamin, gelöst in fünf Theilen Wasser, und sechs Theile einer 20 procentigen Sodalösung zugesetzt. Die Mischung wird auf dem Wasserbade am Rückflusskühler etwa eine Stunde erhitzt; der anfangs in öligen Tropfen ausgeschiedene Aldehyd verschwindet bald, die Lösung wird heller und das *Oxim* scheidet sich aus. Man lässt vollständig erkalten, verdünnt noch mit fünf Theilen Wasser, saugt ab und wäscht mit 30 procentigem kalten Alkohol nach. Zur Entfernung des beigemischten Kochsalzes wird dann mit kaltem Wasser gut ausgelaugt und aus heissem 50procentigen Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt bis 80 pC. der berechneten.

Das *Oxim* krystallisirt in schönen hellgelben Nadeln, welche unter Zersetzung bei 115—117° schmelzen. In Alkohol, Aceton, Aether, Benzol ist es leicht löslich, in Benzin und in Wasser schwer löslich.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

- I. 0,1527 g gaben 0,4005 CO₂ und 0,0943 H₂O.
 II. 0,1668 g „ 20,5 ccm Stickgas bei 17,8° und 751 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O	I.	II.
C	71,21	71,54	—
H	6,99	6,91	—
N	13,88	—	13,74

I. aus salzsaurem Salz, II. aus Aldehyd dargestellt.

In verdünnter Natronlauge ist das *Oxim* unlöslich; concentrirte Salzsäure löst es unter Zersetzung mit blutrother

Farbe, zunächst wohl unter Salzbildung. Die Lösung giebt beim Uebersättigen mit Alkali Geruch nach *Methylanilin*; sie enthält einen in Alkali löslichen, durch Essigsäure fällbaren Körper. Auch kalte verdünnte Salzsäure führt Zersetzung herbei, wenn auch langsamer. Mit Methylanilin und Salzsäure zusammengebracht, geht das Oxim wieder in das ursprüngliche rothe salzsaure Salz über.

Phenylhydrazon: $C_{12}H_{13}N(N_2HC_6H_5)$,

Auch diese Verbindung kann sowohl aus dem Aldehyd wie auch aus dem salzsauren Methylanilid dargestellt werden. Die Einwirkung erfolgt in methylalkoholischer Lösung schon in der Kälte. Man löst die salzsaure Methylanilinverbindung in zehu Theilen 50 procentigem Methylalkohol und fügt einen Theil Phenylhydrazin zu. Beim Stehen scheidet die dunkelrothe Flüssigkeit das *Hydrazon* in Form eines hellgelben, krystallinischen Niederschlages ab. Tritt auch beim Reiben mit einem Glasstabe keine weitere Abscheidung ein, so verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt, wäscht mit 50 procentigem Alkohol aus und krystallisirt aus Methylalkohol um.

Das *Hydrazon* krystallisirt in hellgelben, glänzenden Blättchen, welche am Lichte dunkler werden; in Aceton und Benzol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in Methyl- und Aethylalkohol; in Benzin ist es fast unlöslich.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

I. 0,1605 g gaben 0,4612 CO_2 und 0,0986 H_2O .

II. 0,1794 g „ 25 ccm Stickgas bei 18,8° und 743 mm Druck.

III. 0,1815 g „ 24,7 ccm Stickgas bei 18° und 747 mm Druck.

I. und II. aus dem salzsauren Salz, III aus dem Aldehyd dargestellt.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{12}H_{13}N_3$	I.	II.	III.
C	77,89	78,38	—	—
H	6,92	6,88	—	—
N	15,19	—	15,65	15,43

Gegen Alkali ist das Hydrazon recht beständig; von Säuren wird es dagegen leicht zersetzt, allem Anscheine nach unter Abspaltung von Methylanilin, während der Hydrazinrest gebunden bleibt. Diese Zersetzung tritt mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure schon in der Kälte ein, das Hydrazon löst sich mit braunrother Farbe und auf Zusatz von Alkali erfolgt Abscheidung einer gelben Verbindung und Geruch nach Methylanilin. Auch beim Kochen mit verdünnter Salzsäure findet Zersetzung statt, das zunächst sich bildende braunrothe Salz konnte nicht rein erhalten werden.

Einwirkung von Arylaminen auf die Aldehyde:

Die Einwirkung von Arylaminen²⁰⁾ — primären und secundären — geht bei Gegenwart von Salzsäure glatt und leicht vor sich. Mit primären Aminen entstehen gemischte Verbindungen, welche sich wie einsäurige Basen verhalten; sie binden ein Aeq. Säure, das vielleicht am doppelt gebundenen Stickstoff steht. Mit Alkali können aus diesen Salzen die freien Basen abgeschieden werden. Secundäre Amine²¹⁾ geben mit

²⁰⁾ Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, reagiren die Aldehyde noch mit zahlreichen Derivaten von Arylaminen; untersucht sind diese Verbindungen noch nicht.

²¹⁾ Die Leichtigkeit, mit welcher der vermeintliche Aldehyd $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$ bei Gegenwart von Salzsäure mit secundären Aminen reagirt, hat uns veranlasst, einige aromatische Aldehyde in gleicher Weise mit Methylanilin und Salzsäure zu behandeln. Mit dem *Zimmtaldehyd* haben wir auch einen Erfolg erzielt und wenigstens ein *Platindoppelsalz* darstellen können.

Ein Theil Zimmtaldehyd wurde mit zwei Theilen Methylanilin und fünf Theilen concentrirter Salzsäure übergossen, es trat sofort mit tiefrother Farbe Lösung ein, welche 12 Stunden stehen blieb. Auf Zusatz von wässrigem Quecksilberchlorid oder Platinchlorid schieden sich harzige Producte aus, während Lösungen der genannten Salze in absolutem Alkohol krystallinische Niederschläge gaben. Das *Quecksilberdoppelsalz* liess sich aus Eisessig umkrystallisiren, es bildete orangerothe Nadeln vom Schmelzp. 167°

den Aldehyden wieder Ammoniumsalze; mit Methylanilin wird das ursprüngliche Salz zurückgebildet.

Verbindung $C_{18}H_{18}N_2Cl$,

Der Aldehyd $C_{12}H_{12}NO$ wird mit Anilin übergossen und nach und nach überschüssige Salzsäure zugefügt. Schon beim ersten Zusatz der Säure tritt dunkelrothe Färbung der Lösung ein, später scheidet sich das rothe salzsaure Salz ab. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, wäscht aus und krystallisirt aus heissem verdünnten Methylalkohol unter Zusatz von wenig Salzsäure um.

Das *salzsaure Salz* bildet, in der angegebenen Weise umkrystallisirt, prachtvoll rubinrothe Nadeln, welche Dichroismus zeigen. Aus heissem Aceton umkrystallisirt, erhält man es in blauvioletten, compacten Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei $159-161^\circ$, beim Schmelzen tritt Zersetzung ein. In Ace-

bis 169° . Das *Platindoppelsalz* war gelb, es wurde mit Alkohol ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und analysirt.

- I. 0,1764 g gaben 0,2946 CO_2 und 0,0636 H_2O .
 II. 0,1935 g „ 0,0441 Pt.
 III. 0,1909 g „ 0,0440 Pt.

	Berechnet für $(C_{16}H_{16}N)_2PtCl_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	45,07	45,55	—	—
H	3,79	4,04	—	—
Pt	22,87	—	22,79	23,05

Hiernach ist thatsächlich eine Verbindung

entstanden, welche aber wenig beständig ist. Das Platindoppelsalz zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser.

ton ist das Salz schwer löslich, Methyl und Aethylalkohol lösen es leicht, in Wasser ist es in der Wärme ziemlich leicht löslich, viel weniger in der Kälte. Zusatz von Salzsäure drückt die Löslichkeit herab.

Zur Analyse wurde bei 50° im Vacuum getrocknet.

0,1459 g gaben 0,3845 CO₂ und 0,0836 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₈ N ₂ Cl	Gefunden
C	72,31	71,88
H	6,42	6,41

Alkali scheidet aus dem Salze sofort die *freie Base* C₁₈H₁₈N₂ ab, welche in schönen gelben Blättchen erhalten werden kann. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt Zersetzung ein, wie es scheint, unter Bildung von *Phenylpyridiniumchlorid*. (Vergl. die folgende Verbindung und die Einleitung.)

Verbindung C₁₈H₁₈N₂Cl₂,

Man löst den Aldehyd C₁₂H₁₂NO in Alkohol, fügt überschüssiges p-Chloranilin zu und dann nach und nach Salzsäure. Die Reaction tritt auch hier sofort ein, das salzsaure Salz scheidet sich in Form eines rothen, krystallinischen Niederschlages aus, man verdünnt mit Wasser, filtrirt, wäscht aus und trocknet auf Thon.

Zur Reinigung löst man einige Male in Alkohol und fällt mit Aether wieder aus.

Das *salzsaure Salz des Chloranilids* krystallisirt weniger gut, man erhält es in kleinen, rothen Nadelchen oder Flocken, welche unter Zersetzung bei 115—118° schmelzen. In Alkohol und in Eisessig ist es leicht löslich; Wasser löst es in der Wärme ebenfalls leicht, viel weniger in der Kälte; Zusatz von Salzsäure verringert die Löslichkeit bedeutend. In Aceton ist das Salz nur wenig löslich.

Zur Analyse wurde bei 50° im Vacuum getrocknet.

I. 0,1638 g gaben 0,3865 CO₂ und 0,0797 H₂O.

II. 0,1533 g „ 0,1306 AgCl.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ N ₂ Cl ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	64,83	64,41	—
H	5,46	5,44	—
Cl	21,28	—	21,06

Alkali scheidet aus dem Salz die freie Base ab; beim Kochen mit Salzsäure tritt Zersetzung ein, es entsteht das schon früher beschriebene *Chlorphenylpyridiniumchlorid* (vergl. unten).

Die *freie Base* C₁₈H₁₇ClN₂ ist recht beständig. Um sie darzustellen, löst man das salzsaure Salz in zehn Theilen Methylalkohol und setzt nach und nach eine zehnpcentige Soda-lösung in geringem Ueberschuss hinzu, erwärmt kurze Zeit und filtrirt den ausgeschiedenen gelben, flockigen Niederschlag ab. Zur Reinigung löst man in warmem Aceton und setzt Wasser zu, bis eben Krystallisation beginnt oder krystallisirt aus heissem Benzin um.

Die *Base* bildet lange, schöne Nadeln, welche im auffallenden Lichte dunkelbraun, im durchfallenden hellgelb erscheinen; in Aceton, warmem Alkohol und Benzol ist sie leicht löslich, weniger in Benzin. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 127°, beim Reiben wird sie stark elektrisch.

Zur Analyse wurde bei 50° im Vacuum getrocknet.

I. 0,1561 g gaben 0,4188 CO₂ und 0,0825 H₂O.

II. 0,1473 g „ 0,0686 AgCl.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ ClN ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	72,80	73,18	—
H	5,79	5,91	—
Cl	11,95	—	11,52

Verhalten gegen Salzsäure. Von Salzsäure wird die gemischte Verbindung C₁₈H₁₆N₂Cl₂ in derselben Weise zersetzt, wie die früher beschriebenen Derivate der primären Arylamine²²⁾,

²²⁾ Diese Annalen **333**, 328.

es entsteht unter Abspaltung von Methylanilin *Chlorphenylpyridiniumchlorid*. Aus diesem Verhalten darf man wohl den Schluss ziehen, dass es das doppelt gebundene Stickstoffatom ist, welches in den Pyridinring eintritt.

Man kocht das salzsaure Salz mit zehn Theilen Alkohol und drei Theilen concentrirter Salzsäure, bis vollständige Zersetzung stattgefunden hat, dampft ein, löst in Wasser, kocht mit Thierkohle und fällt mit Quecksilberchlorid aus. Das Quecksilberdoppelsalz wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Lösung eingedampft. Zur Identificirung wurde das Platindoppelsalz dargestellt; es schmolz bei 218—220° unter Zersetzung und ergab 24,94 pC. Pt, während sich 24,70 pC. berechnen.

Verbindung $C_{19}H_{20}N_2BrCl$.

Wir haben zwei Verbindungen von dieser Formel dargestellt, die eine durch Einwirkung von *Methyl-p-bromanilin* auf den Aldehyd $C_{12}H_{13}NO$ (Verbindung I), die andere durch Einwirkung von *Methylanilin* auf den Aldehyd $C_{12}H_{13}BrNO$ (Verbindung II).

Verbindung I,

Der Aldehyd $C_{12}H_{13}NO$ wird mit Methylbromanilin übergossen und Salzsäure zugesetzt, dann mit Wasser verdünnt, das salzsaure Salz abfiltrirt, getrocknet und durch Lösen in Alkohol und Fälen mit Aether gereinigt.

Dunkelrothes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, wenig löslich in Aceton. Das Salz zeigt wenig Neigung zum Krystallisiren, aus heisser wässriger Lösung scheidet es sich in rothen Flocken ab; es schmilzt unter Zersetzung gegen 144°, sintert aber schon vorher zusammen.

0,1750 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,1540 Halogensilber (AgCl, AgBr).

	Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2BrCl$	Gefunden
Br	20,41	21,24
Cl	9,05	9,42

Alkali zersetzt das Salz leicht unter Abspaltung von Methylbromanilin und Rückbildung des Aldehyds.

Wie die vorhergehende aus Methylanilin und dem Aldehyd $C_{12}H_{13}BrNO$ dargestellt und ebenso gereinigt.

Purpurrothes, krystallinisches Pulver, in Alkohol und in heissem Wasser leicht löslich, in Aceton sehr schwer löslich. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet es sich flockig aus; gute Krystalle konnten nicht erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 111—112°, beim Schmelzen tritt Zersetzung ein.

0,1610 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,1369 Halogensilber (AgBr, AgCl).

	Berechnet für $C_{19}H_{20}N_2BrCl$	Gefunden
Br	20,41	20,52
Cl	9,05	9,10

Gegen Alkali verhält sich das Salz wie die isomere Verbindung.

Einwirkung primärer Arylamine auf das Methylanilidsalz:

Wie schon in der Einleitung ausgeführt worden ist, wird die Methylanilinverbindung durch primäre Arylamine zersetzt, beide Methylanilinreste werden verdrängt und man erhält die salzsauren Salze der früher beschriebenen Farbbasen²³⁾. Eine Umkehrung der Reaction lässt sich nicht erreichen, das salz-

²³⁾ Diese Annalen **333**, 314.

saure Dianilid, $C_{17}H_{17}N_2Cl$, bleibt bei der Einwirkung von *Methylanilin* ganz unverändert, auch ist es nicht gelungen, die Reaction so zu leiten, dass nur ein Methylanilinrest verdrängt wird und die gemischten Verbindungen entstehen.

Untersucht haben wir die Einwirkung von *Anilin* und von *p-Chloranilin*; sie vollzieht sich schon in der Kälte.

Man übergiesst das *Methylanilidsalz* mit *Anilin* und lässt die dunkelrothe Lösung 10—12 Stunden stehen, fällt mit verdünnter Salzsäure aus und krystallisirt nach dem Trocknen aus Methylalkohol oder Eisessig um. Die erhaltenen schön rothen Nadeln zeigten den Schmelzp. 144—145°, sie stimmten in allen Eigenschaften mit den früher dargestellten überein.

0,1625 g, im Vacuum bei 45° getrocknet, gaben 0,0816 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{17}N_2Cl$	
Cl	12,45	12,42

Die Einwirkung von *p-Chloranilin* auf das *Methylanilidsalz* lässt man in concentrirter alkoholischer Lösung vor sich gehen. Nach 12 Stunden wird mit verdünnter Salzsäure gefällt und aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen rothen Nadeln schmolzen bei 141°, mit Aceton erwärmt gingen sie in die charakterische blaue Modification über.

0,1668 g, im Vacuum bei 50° getrocknet, gaben 0,2019 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{17}H_{14}N_2Cl_2$	
Cl	30,08	29,93

Einwirkung von Hydroxylamin und von Phenylhydrazin auf das salzsaure Dianilid, $C_{17}H_{17}N_2Cl$.

Die bei der Einwirkung von Alkali auf das Methylanilin-derivat erhaltenen guten Resultate haben uns veranlasst, auch das salzsaure Dianilid, $C_{17}H_{17}N_2Cl$,²⁴⁾ in gleicher Richtung zu untersuchen. Wie früher, so sind auch dieses Mal die Resultate negativ ausgefallen; Alkali scheidet zunächst die freie

²⁴⁾ Diese Annalen 333, 314.

Base ab, die sich dann beim Erwärmen mit Alkali bald zersetzt, immer aber unter Bildung dunkler, schmieriger Producte, aus denen gut charakterisirte Verbindungen nicht isolirt werden konnten. Sehr leicht gelingt dagegen die Darstellung eines *Oxims* und eines *Hydrazons*, die in ihrem allgemeinen Verhalten durchaus den aus der *Methylanilinverbindung* erhaltenen Derivaten gleichen; sie gehören sicher derselben Reihe an.

Das *salzsaure Dianilid* wird in 15 Theilen Methylalkohol warm gelöst, 0,5 Theile salzsaures Hydroxylamin, gelöst in fünf Theilen Wasser, zugesetzt und das Gemisch dann mit sechs Theilen einer 20 procentigen Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt. Die Mischung hellt sich bald wieder auf und scheidet reichlich Kochsalz ab; ist dieser Punkt eingetreten, so lässt man erkalten, verdünnt mit 15—20 Theilen Wasser, saugt den gelben Niederschlag ab und krystallisirt aus 60 procentigem Alkohol um.

Das *Oxim* bildet schöne gelbe Nadeln, welche unter Zersetzung bei 146° schmelzen; in Alkohol, Aceton, Benzol ist es leicht, in Benzin und in Wasser schwer löslich.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

I. 0,1543 g gaben 0,3964 CO₂ und 0,0884 H₂O.

II. 0,1659 g „ 21,9 ccm Stickgas bei 18,4° und 751,5 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
C	70,14	70,08	—
H	6,44	6,41	—
N	14,92	—	15,11

In kaltem verdünnten Alkali ist das *Oxim* kaum löslich, beim Erwärmen löst es sich, krystallisirt aber in der Kälte wieder aus. Concentrirte Salzsäure löst das *Oxim* mit dunkelrother Farbe, zunächst jedenfalls unter Salzbildung; es tritt aber rasch Zersetzung ein, Anilin wird abgespalten und ein in Alkali löslicher Körper gebildet, der durch Essigsäure in braunrothen Flocken abgeschieden werden kann.

Concentrirte Schwefelsäure löst das *Oxim* mit heller Farbe, auf Zusatz von Wasser tritt dunkelrothe Färbung ein; von Anilin wird es bei Gegenwart von Salzsäure wieder in das *salzsaure Dianilid* zurückverwandelt.

Phenylhydrazon, $C_6H_5NH-N=CH-CH=CH-CH=CH-NHC_6H_5$.

Man suspendirt das salzsaure Dianilid in 20 Theilen Methylalkohol, setzt einen Theil Phenylhydrazin zu und lässt unter häufigem Umschütteln stehen. Die Farbe schlägt bald in hellgelb um und glänzende gelbe Blättchen scheiden sich ab. Man verdünnt dann noch mit etwas Wasser, saugt das Ausgeschiedene ab und krystallisirt aus heissem Methylalkohol um.

Das *Phenylhydrazon* krystallisirt in schönen gelben Blättchen, welche sich am Lichte braun färben und zersetzen. Es schmilzt gegen 135° unter Zersetzung, färbt sich aber schon vorher dunkel. In Aceton ist es leicht löslich, schwieriger löst es sich in Alkohol, in Wasser ist es wenig löslich.

Zur Analyse wurde im Vacuum getrocknet.

I. 0,1526 g gaben 0,4346 CO_2 und 0,0857 H_2O .

II. 0,1976 g „ 27,4 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{17}N_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	77,48	77,69	—
H	6,52	6,28	—
N	16,00	—	15,82

In seinem Verhalten gleicht das *Hydrazon* der oben beschriebenen *Hydrazonverbindung*; wie diese ist es gegen Alkali ziemlich beständig, wird aber von Säuren leicht zersetzt. Concentrirte Salzsäure löst mit braunrother Farbe, die beim Erwärmen dunkler wird, auf Zusatz von Alkali tritt Geruch nach Anilin und Abscheidung eines gelblichen Niederschlags ein.