

## Ueber einige mittelst nascirenden Formaldehydes entstehende Basen;

von

**Julius Tröger.**

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

So zahlreich die Untersuchungen sind, welche die Condensation von Aldehyden und aromatischen Aminem zum Gegenstand haben, so kann man doch nicht behaupten, dass diese je nach den obwaltenden Bedingungen verschiedenartig verlaufende Reaction in erschöpfender Weise untersucht ist.

Besonders gilt dies von dem Verhalten des Formaldehyds zu den Aminem, wie noch die jüngst veröffentlichten Versuche Reed's über die Entstehung von  $\beta$ -Naphtoacridin<sup>1)</sup> aus  $\beta$ -Naphtylamin und nascirendem Formaldehyd gelehrt haben.<sup>2)</sup> Von dem naheliegenden Gedanken ausgehend, diese Reaction auf andere Aminbasen auszudehnen und die muthmasslich zuerst sich bildenden Zwischenprodukte (Hydroacridine) zu isoliren, habe ich die nachfolgend beschriebenen Versuche<sup>3)</sup> unternommen.

Zunächst ging ich von einem bereits von Reed mit Anilin angestellten Vorversuch<sup>4)</sup> aus, der ihm ein Produkt lieferte, welches zwar nach seinen Eigenschaften für das unlösliche Hydroacridin gehalten, jedoch nicht analysirt wurde. Eine Reihe genau nach der Vorschrift von Reed angestellter Versuche liess gar bald Zweifel an dieser

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 35, 318.

<sup>2)</sup> Die durch Wechselwirkung von Formaldehyd mit Anilin und ähnlichen Basen von Tollens und Wellington (Ber. 18, 3298) erhaltenen Verbindungen gehören einer ganz anderen Classe von Körpern an, als die hier in Frage stehenden.

<sup>3)</sup> L. Claisen hat inzwischen (Ann. Chem. 237, 272) die Bildung eines zu den Hydroacridinen gehörenden Körpers durch Wechselwirkung von Benzaldehyd und  $\beta$ -Naphtylamin nachgewiesen.

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 35, 319.

Angabe entstehen. Nach den Mittheilungen von Graebe und Caro<sup>1)</sup> ist nämlich das unlösliche Hydroacridin (Unlöslichkeit ist aber nach meinem Dafürhalten das einzige Uebereinstimmende des entstandenen Produktes mit dem Hydroacridin) sublimirbar, indem es hierbei in Acridin und Hydroacridin zerfällt. Diese Eigenschaft zeigt aber das fragliche Produkt durchaus nicht.

Beim Erhitzen der mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigten salzsauren Lösung von Anilin mit Methylal und nachherigem Alkalisiren fiel ein anfangs weisses, amorphes Pulver<sup>2)</sup> aus, welches nach kurzem Stehen verharzte und weder durch Alkohol noch Aether gereinigt werden konnte. Es verbrannte auf dem Platinbleche mit stark russender Flamme, unter Zurücklassung einer erst in der Gebläseflamme verschwindenden Kohle. Lösen des entstandenen Harzes in concentrirter Schwefelsäure, Eingiessen in Wasser und Alkalisiren lieferte bei Versuchen in kleinem Massstabe einen weniger leicht verharzenden Körper, grössere, zur Analyse auf diese Weise verarbeitete Mengen, verharzten gleichfalls, so dass auf eine Analyse verzichtet werden musste.

Da dieser, sowie auch ein mit Phenylhydrazin angestellter Versuch, bei welchem, wenn der Process ähnlich wie bei dem  $\beta$ -Naphtylamin vor sich gegangen wäre, Chinazol oder Cinnolin hätte entstehen sollen, ganz und gar nicht befriedigende Resultate lieferten, so wurde versucht, mit Homologen des Anilins zu substituirtten Acridinen zu gelangen.

---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 158, 265.

<sup>2)</sup> Die Substanz enthielt nicht unbedeutende Verunreinigungen von Kieselsäure und Thonerde. Selbst bei Anwendung von aus Alkohol umkrystallisirtem Kalihydrat traten dieselben auf. Wurden diese Beimengungen durch Arbeiten in Platingefässen und Uebersättigen mit wässrigem Ammoniak vermieden, so trat trotzdem ein Verharzen des Produktes ein.

**Formaldehyd und Paratoluidin.**

Zur Darstellung des Paratoluidinderivats wurden 10 Grm. Paratoluidin mit etwa 150 Grm. concentrirter Salzsäure versetzt, wobei theilweise Lösung eintrat; zu dem mit kaltem Wasser gekühlten Produkte wurde unter Umrühren in kleinen Portionen 11 Grm. Methylal gegossen, hierauf zur vollständigen Zersetzung des Methylals trocknes Salzsäuregas eingeleitet und am Rückflusskühler etwa 2 Stunden mit kleiner Flamme erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die nunmehr dunkelroth gefärbte salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt und unter Kühlung mit möglichst reiner Kalilauge versetzt. Es fällt hierbei das Produkt in grauen bis gelbrothen Flocken mit noch unverändertem Paratoluidin vermischt aus. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und behufs Entfernung des noch beigementen Paratoluidins mit viel Wasser in einer offenen Schale über freiem Feuer erhitzt. Nach dem Erkalten setzt sich, je nach dem Verlaufe der Reaction eine feste graue, rothbraune oder harzige Masse ab. Da die Base durch Lösungsmittel allein nicht rein zu erhalten war, so wurde das in Alkohol gelöste und dann filtrirte Rohprodukt nach dem Erkalten der alkoholischen Lösung mit der etwa 20 fachen Menge destillirten Wassers versetzt, wobei die Base in einem Filz von gelblichweissen Nadeln ausgeschieden wurde. Bei zu schnellem Zusatz von Wasser, oder von Wasser zu der heissen alkoholischen Lösung, bildet sich leicht an der Oberfläche Harz, das vorkommenden Falls mechanisch entfernt wurde. Nach etwa zweistündigem Stehen wird der stark voluminöse, mit vielem Wasser durchtränkte Niederschlag auf mehreren grossen Faltenfiltern von der Flüssigkeit getrennt und durch Ausbreiten auf Thontellern von etwa noch anhaftenden harzigen Bestandtheilen befreit.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Der grösste Theil der verarbeiteten Base ist allerdings nicht nach dem eben angeführten, sondern nach dem Reed'schen Verfahren gewonnen, wonach an Stelle des Erhitzens des Produktes am Rückflusskühler 20 stündiges Stehen unter Kühlung, sowie nachheriges Erwärmen auf dem Wasserbade angewendet wurde.

## 228 Tröger: Ueber einige mittelst nascirenden

Die in oben angegebener Weise getrocknete Base bildet einen Filz von gelbgrauen, mitunter wohl auch blendend weissen Nadeln. Aus ein und derselben alkoholischen Lösung wurde ganz verschieden reines Produkt erhalten. Der Grund hierfür konnte nicht ermittelt werden, liegt aber vermuthlich in der Menge des zugesetzten Wassers, sowie in der Temperatur der alkoholischen Lösung. Zur weiteren Reinigung der Base wurde das salzsaure Salz mit alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade bis zur Lösung digerirt, heiss filtrirt, und die erkaltete alkoholische Lösung mit einer grossen Menge destillirten Wassers versetzt. Die Base scheidet sich hierbei entweder in einem Filz rein weisser Nadeln oder in haarfeinen, langen, sternförmig gruppirten Krystallen vom Schmelzpunkt  $134^{\circ}$  ab. Sie ist in heissem Alkohol, kaltem Aether, Chloroform, Benzol, Aceton etc. leicht löslich, in heissem Wasser dagegen unlöslich. Mit verdünnten Säuren bildet sie in Wasser unlösliche Salze. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol und scheiden beim Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung die Base krystallinisch aus.

Zur Analyse wurde die Base pulverisirt und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. In pulverisirtem Zustande ist sie stark elektrisch, schmilzt ohne Zersetzung und erstarrt nach dem Schmelzen zu einer gelben, krystallinischen Masse.

Das erhaltene Produkt ergab fast einen doppelt so hohen Stickstoffgehalt, als der des erwarteten Acridinderivates beträgt. — Die Analysen lieferten Werthe, welche auf die Zusammensetzung  $C_{17}H_{15}N_2$  hinführen.

I. 0,1309 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung, welche wie alle folgenden Elementaranalysen stickstoffhaltiger Körper mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale ausgeführt wurden, 0,3901 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,1064 Grm. C und 0,0851 Grm.  $H_2O$ , entsprechend 0,00945 Grm. H.

II. 0,1407 Grm. Substanz gaben 0,4208 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,1148 Grm. C und 0,0973 Grm.  $H_2O$ , entsprechend 0,01081 Grm. H.

III. 0,1308 Grm. Substanz gaben 0,3918 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,10685 Grm. C und 0,0886 Grm.  $H_2O$ , entsprechend 0,00984 Grm. H.

IV. 0,2802 Grm. Substanz gaben 28 Ccm. feuchten N bei  $15^{\circ}$  und 745 Mm. Druck.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{17}H_{18}N_2$		I.	II.	III.	IV.
$C_{17}$ = 204	81,60% C	81,28	81,59	81,69	—
$H_{18}$ = 18	7,20 „ H	7,22	7,67	7,52	—
$N_2$ = 28	11,20 „ N	—	—	—	11,46
<hr/>					
250	100,00%				

Salzsaures Salz  $(C_{17}H_{18}N_2)HCl + 2H_2O$ .

Wird die Base in verdünnter Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade stark eingeengt, so scheidet die Lösung nach einigem Stehen beim Zusatz von Wasser schöne, schwach gelblichweiss gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt  $213^{\circ}$  aus, die mit 2 Mol. Wasser krystallisiren. Je nach der Concentration scheidet sich das salzsaure Salz in kurzen Nadelchen oder in langen, auf beiden Seiten zugespitzten Prismen ab. Die lufttrocknen und schliesslich über Aetzkalk von der anhaftenden Salzsäure befreiten Krystalle verlieren beim Erhitzen im Luftbade auf  $110^{\circ}$  zugleich mit der Salzsäure ihr Krystallwasser, jedoch nicht beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator. Bei weiterem Erhitzen auf  $135^{\circ}$  ist das Salz zu einer dunkelrothen Masse geschmolzen, die sich allmählich, aber nur theilweise in atlasglänzende Nadeln umwandelt, wobei Wasser und Salzsäure fast vollständig entweichen. Die Bestimmung des Wasser- und Salzsäureverlustes kam der mit 2 Mol. Krystallwasser berechneten ziemlich nahe, jedoch nicht der mit 1 Mol. Wasser, woraus mit Sicherheit anzunehmen ist, dass das Salz mit 2 Mol. Wasser krystallisirt.

Die Chlor- und Stickstoffbestimmungen zeigten zur Genüge, dass dem salzsauren Salze nachfolgende Formel zukomme  $(C_{17}H_{18}N_2)HCl + 2H_2O$ .

I. 0,2019 Grm. Substanz gaben 0,0883 Grm. AgCl, entsprechend 0,0219 Grm. Cl.

II. 0,3461 Grm. Substanz gaben 0,1553 Grm. AgCl, entsprechend 0,03853 Grm. Cl.

III. 0,2828 Grm. Substanz gaben 0,1240 Grm. AgCl, entsprechend 0,03068 Grm. Cl.

IV. 0,2544 Grm. Substanz gaben 19 Ccm. feuchten N bei  $9^{\circ}$  und 766 Mm. Druck.

230 Tröger: Ueber einige mittelst nascirenden

Berechnet für:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
$C_{17} = 204$	63,25 % C	—	—	—	—
$H_{23} = 23$	7,16 „ H	—	—	—	—
$N_2 = 28$	8,68 „ N	—	—	—	9,05
$O_2 = 32$	9,92 „ O	—	—	—	—
$Cl = 35,5$	11,01 „ Cl	10,84	11,13	10,84	—
<hr/>					
	322,5 100,02 %				

Schwefelsaures Salz.  $(C_{17}H_{13}N_2)_2H_2SO_4 + H_2O$ .

Das schwefelsaure Salz wurde in analoger Weise wie das salzsaure dargestellt, es bildet feine, mit einem Mol. Wasser krystallisirende Nadeln; 2 Mol. der Base treten mit einem Mol. Schwefelsäure in Verbindung. Nach  $\frac{3}{4}$  stündigem Erhitzen im Luftbade auf  $110^\circ$  war alles Krystallwasser weggetrieben, und das Salz zu einer gelben Masse zusammengeschmolzen. Das schwefelsaure Salz schmilzt bei  $93^\circ$  und wird schon beim Kochen mit Wasser in die Base zurückverwandelt, ebenso beim Zusatz von Wasser zu seiner heissen alkoholischen Lösung.

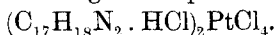
0,3462 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf  $110^\circ$  0,0099 Grm. Wasser ab und lieferten 0,1316 Grm.  $BaSO_4$ , entspr. 0,0548  $H_2SO_4$ .

Berechnet für:	Gefunden:
$H_2O = 2,92\%$	2,86 %
$H_2SO_4 = 15,91\%$	15,83 „

Platindoppelsalz.  $(C_{17}H_{13}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

Versetzt man eine auf dem Wasserbade erwärmte salzsaure Lösung der Base mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid, so fällt das Doppelsalz als flockiger Niederschlag aus, der sich in einem Ueberschuss von Alkohol auflöst und sich beim Eindunsten auf dem Wasserbade aus der mit Alkohol versetzten salzsauren Lösung krystallinisch ausscheidet. Zur Analyse wurde das Produkt mit kaltem Alkohol gewaschen und nach dem Abfiltriren im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Nach einstündigem Erhitzen bei  $110^\circ$  im Luftbade hatte das Salz nichts an Gewicht verloren, war also krystallwasserfrei.

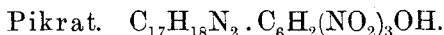
Die Platinbestimmungen entsprachen der Formel:



I. 0,3226 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0684 Grm. Platin.

II. 0,2583 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0547 Grm. Platin.

Berechnet für:	Gefunden:	
	I.	II.
Pt = 21,34 %	21,20 %	21,13 %



Wird zu einer alkoholischen oder ätherischen Lösung der Base eine alkoholische oder ätherische Pikrinsäurelösung gesetzt, so scheidet sich ein in beiden Lösungsmitteln schwer lösliches Pikrat zunächst als mikrokristallinischer Niederschlag aus. Beim Erhitzen des aus Alkohol gefällten Pikrates mit überschüssigem Alkohol auf dem Wasserbade wird dasselbe allmählich gelöst, indem es vorher zu einer harzigen Masse zusammensintert. Aus der langsam erkaltenden Lösung scheiden sich dann zu Sternen gruppirte Prismen vom Schmelzpunkt  $186^\circ$  aus, und zwar verbindet sich je 1 Mol. der Base mit einem Mol. Pikrinsäure. Zur Analyse wurde das Produkt im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,2625 Grm. Substanz gaben 0,5511 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,1503 Grm. C und 0,1128 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,0125 Grm. H.

II. 0,2258 Grm. Substanz gaben 0,4735 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,1291 Grm. C und 0,1008 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,0112 Grm. H.

III. 0,2148 Grm. Substanz gaben 0,4508 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,1230 Grm. C und 0,0921 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,01023 Grm. H.

Die hieraus berechneten Zahlen stimmen aber auf das Pikrat von der Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ .

Berechnet für:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
$\text{C}_{23}$ = 276	57,62 %	57,26	57,17	57,26
$\text{H}_{21}$ = 21	4,39 „	4,76	4,94	4,66
$\text{N}_5$ = 70	14,61 „	—	—	—
$\text{O}_7$ = 112	23,38 „	—	—	—
	<hr/> 479 100,00 %			

Nachdem so zur Genüge festgestellt, dass obigem Derivat die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$  zukommt, lag die Frage sehr nahe,

in welcher Weise die ursprüngliche Amidogruppe des Paratoluidins in der neuen Base fungire, ob als Imid, oder ob sich eine tertiäre Basis gebildet habe. Zu diesem Zwecke wurde die Einwirkung von salpetriger Säure, von Essigsäureanhydrid und von concentrirter Salpetersäure auf die Base geprüft. Das Jodmethylat, sowie ein mit Acetylchlorid erhaltenes Produkt konnten nicht zur Analyse brauchbar dargestellt werden. Ebenso erfolglos erwiesen sich die Spaltungs-, Oxydations- und Bromirungsversuche.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base  
 $C_{17}H_{18}N_2$ .

Leitet man zu der in Eisessig gelösten Base salpetrige Säure bis zur vollständigen Sättigung ein, so scheiden sich schön ausgebildete prismatische Nadeln von gelblichweisser Farbe ab; zugleich wird neben Stickoxyd Kohlensäure gebildet. Die ausgeschiedenen Krystalle sind in heisser concentrirter Schwefelsäure löslich und werden beim Eingiessen in Wasser als amorpher Niederschlag wieder gefällt. In heissem Eisessig lösen sie sich allmählich auf, von Alkohol, Aether, Wasser und concentrirter Salzsäure dagegen werden sie nicht aufgenommen. Ihre Schmelz- und Zersetzungstemperatur liegt bei ungefähr  $260^{\circ}$ – $264^{\circ}$ . Mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Liebermann'sche Nitroso-reaction, gleichfalls jedoch, wenn sie in heisser Schwefelsäure gelöst und mit einer Eisenoxydullösung beschichtet werden, die Salpetersäurereaction. Bei der Verbrennung dieses Körpers spalteten sich äusserst leicht Oxydationsprodukte des Stickstoffs ab, welche in den meisten Fällen trotz mehrerer vorgelegter Kupferspiralen nicht vollständig reducirt werden konnten, so dass die Wasserbestimmungen in Folge der Absorption genannter Gase durch Schwefelsäure oder Chlorcalcium zumeist sehr schwankende Werthe ergaben.

Analysen.

I. 0,1293 Grm. Substanz gaben 0,3079 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,0839 Grm. C und 0,0738 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,0082 Grm. H.

II. 0,1426 Grm. Substanz gaben 0,3383 Grm.  $CO_2$ , entsprechend 0,1014 Grm. C und 0,0738 Grm.  $H_2O$ , entspr. 0,0086 Grm. H.



III. 0,1791 Grm. Substanz gaben 0,4264 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,11629 Grm. C.

IV. 0,1285 Grm. Substanz gaben 0,3040 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,083 Grm. C.

V. 0,0760 Grm. Substanz gaben 0,1807 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,04928 Grm. C.

VI. 0,2730 Grm. Substanz gaben 44 Ccm. feuchten N bei 13° und 756 Mm. Druck.

Die somit erhaltenen Werthe entsprechen aber der Formel C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

Berechnet für:		Gefunden:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C <sub>16</sub> = 192	64,86 %	64,88	64,66	64,93	64,59	64,84	—
H <sub>16</sub> = 16	5,40 „	6,34	6,04	—	—	—	—
N <sub>4</sub> = 56	18,92 „	—	—	—	—	—	18,90
O <sub>2</sub> = 32	10,81 „	—	—	—	—	—	—
	<hr/>						
	296						
	99,99 %						

Die Entstehung dieser Verbindung ist aus folgender Gleichung ersichtlich:



Die bei dieser Reaction auftretende Kohlensäure wurde in bekannter Weise mittelst ammoniakalischer Chlorcalciumlösung nachgewiesen.

#### Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Base C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>.

Löst man die Base in Eisessig und erhitzt diese Lösung mit concentrirter Salpetersäure im Kölbchen mit aufsteigendem Rohre, so färbt sich nach einiger Zeit die Flüssigkeit dunkelgelb, während unter Entwicklung von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Abspaltung von Kohlensäure sich ein gelblichweisser Niederschlag ausscheidet, dessen Schmelz- und Zersetzungstemperatur dem eben beschriebenen Nitrosoprodukt ziemlich nahe kommt. Derselbe zeigt fast genau dieselben Eigenschaften wie das erwähnte Produkt, bildet prismatische Nadeln und ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Zur Analyse<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Diese sowie sämtliche folgenden Analysen von Nitrokörpern wurden im geschlossenen Rohre mit etwa 25—30 Cm. vorgelegter Kupferspirale ausgeführt. Der Stickstoff wurde nach dem Ablesen

234 Träger: Ueber einige mittelst nascirenden

wurde er mit Alkohol gewaschen und im Luftbade bei 100° getrocknet.

Analysen:

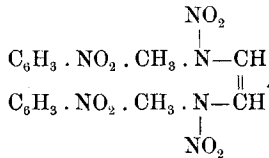
I. 0,4155 Grm. Substanz gaben 0,6934 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,1900 Grm. C und 0,1123 Grm. H<sub>2</sub>O, entspr. 0,01246 Grm. H.

II. 0,1135 Grm. Substanz gaben 20 Ccm. feuchten N bei 16° und 749 Min. Druck.

Die hieraus berechneten Procente entsprechen aber der Formel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>.

Berechnet für:		Gefunden:	
		I.	II.
C <sub>16</sub> = 192	46,15 %	45,73 %	—
H <sub>12</sub> = 12	2,88 „	2,99 „	—
N <sub>6</sub> = 84	20,19 „	—	20,24 %
O <sub>8</sub> = 128	30,77 „	—	—
	<hr/> 416		
	99,99 %		

Die Strukturformel dieses Nitroderivates ist vielleicht folgende:



Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Base C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>.

Die Base wurde mit Essigsäureanhydrid versetzt, worin sie sich leicht löst, und dann auf dem Wasserbade erhitzt. Es scheiden sich schöne, weisse, glänzende Blättchen ab, die zur weiteren Reinigung mit Alkohol auf dem Wasserbade digerirt werden. Hierbei gehen die eventuell der Base beigemengten Unreinheiten in Lösung, während das Hauptprodukt unverändert zurückbleibt. Dieser so erhaltene Körper liess eigentlich seiner Entstehung nach nichts Anderes als ein Acetat vermuthen, den Analysen zufolge konnte er aber ein wasserhaltiges Acetat sein. Bei längerem Erhitzen im Luftbade bis auf 200° wurde jedoch kein Wasser abgespalten, ferner erwies sich das Produkt äusserst beständig.

seines Volumens stets mit Jodkaliumlösung und verdünnter Schwefelsäure auf die Anwesenheit von Stickstoffoxyden geprüft.

Es wurde weder durch wässriges oder alkoholisches Kali, noch Natriumalkoholat angegriffen und war bei 280° noch nicht geschmolzen. Selbst Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure war ohne Erfolg. Erst durch Erhitzen mit halbverdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 200° erfuhr das Produkt Zersetzung. Hierbei wurden grosse Mengen Kohle abgeschieden, sowie ein Theil der Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt. Der Inhalt des Rohres wurde sorgfältig mit Wasser ausgespült, das Ganze stark mit Wasser verdünnt, und aus einem grossen Kolben mit den übergehenden Wasserdämpfen die gebildete Essigsäure sowie schweflige Säure abdestillirt. In dem auf 500 Ccm. verdünnten Destillate, welches keine Schwefelsäure enthielt, wurde die Säuremenge mit  $\frac{1}{10}$  norm. Natronlauge, die beigemengte schweflige Säure mit  $\frac{1}{10}$  norm. Jodlösung bestimmt. Das Gemisch der aus 1,9488 Grm. angewandter Substanz bei der mit Schwefelsäure erfolgten Spaltung erhaltenen Essig- und Schwefligsäure erforderte zur Neutralisation 0,9143 Grm. Natronhydrat. Die der gefundenen Menge  $\text{SO}_2$  entsprechende Menge Natronhydrat betrug 0,444 Grm., die der Essigsäure äquivalente demnach 0,4703 Grm.; daraus berechnen sich 0,6804 Grm. Essigsäure = 34,9%.

## Analysen:

I. 0,2566 Grm. Substanz gaben 0,6919 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,1887 Grm. C und 0,1615 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,01796 Grm. H.

II. 0,2188 Grm. Substanz gaben 0,5937 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,1619 Grm. C und 0,1490 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,01655 Grm. H.

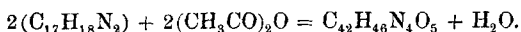
III. 0,2630 Grm. Substanz gaben 35 Ccm. feuchten N bei 17° u. 745 Mm. Druck.

Die so erhaltenen Zahlen stimmen aber auf die Formel  $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_5$ .

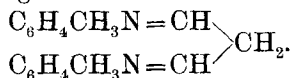
Berechnet für:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
$\text{C}_{42}$	= 504    73,48%	73,54	73,53	—
$\text{H}_{46}$	= 46    6,70 „	6,99	7,57	—
$\text{N}_4$	= 56    8,16 „	—	—	8,25
$\text{O}_5$	= 80    11,66 „	—	—	—
<hr/>				
	686    100,00%			
Essigsäure:				
	34,99%		34,9%	

236 Tröger: Ueber einige mittelst nascirenden

Die Bildung dieses Körpers lässt sich folgendermassen erklären: Essigsäureanhydrid lagert sich zunächst an die Base an, und 2 Mol. dieses so entstandenen Additionsproductes condensiren sich unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser zu dem höchst indifferenten Körper  $C_{42}H_{46}N_4O_5$ :

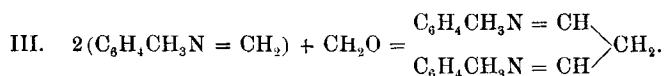
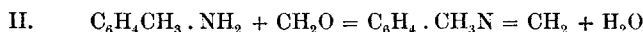
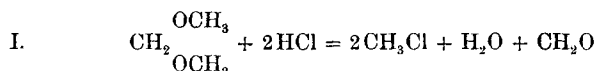


Obleich es mir nicht gelungen ist, vermittelst Spaltungs- oder Oxydationsversuchen mit Sicherheit die Constitution der Base:  $C_{17}H_{18}N_2$  festzustellen, so sprechen doch die zuletzt angeführten Derivate, bei denen eine theilweise Spaltung eingetreten, für folgende Zusammensetzung:

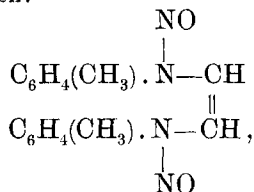


Nach dieser Formel kann man die Verbindung als Propan  $\begin{array}{l} CH_3 \\ \rangle \\ CH_2 \\ \langle \\ CH_3 \end{array}$  definiren, in welchem je 2 At. Wasserstoff der beiden Methylene durch das Radical Tolil substituirt sind.

Die Entstehung der Base findet in nachfolgenden Gleichungen ihre Erklärung:



Die Zusammensetzung des aus dieser Base hervorgehenden Nitrosoproduktes ist vielleicht durch folgende Formel auszudrücken:



aus welcher man erkennt, dass das Methylene der ursprünglichen Base abgespalten ist.

Nachdem so nachgewiesen, dass das Paratoluidin nicht, wie wohl anfangs vermuthet worden war, ein Acridinderivat bildet, wurde das Verhalten des Orthotoluidins näher geprüft. Dasselbe wurde zu wiederholten Malen in entsprechender Weise behandelt, ergab jedoch jedesmal ein braunes Harz, welches weder durch Lösungsmittel, durch Destillation mit Wasserdampf, noch etwaige Derivate zu reinigen war. Es zeigte einen ausgeprägten basischen Charakter und konnte durch wiederholtes Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak, Extraction mit Aether, sowie Absaugen auf dem Thonteller als graues, ziemlich festes Harz, jedoch nicht zur Analyse brauchbar erhalten werden. Fractionirte Destillation lieferte eine geringe Menge beim Erkalten zu Krystallen erstarrendes Oel, dessen Analyse wegen zu geringer Ausbeute unterbleiben musste, sowie ein braunes, wahrscheinlich die Verunreinigung bedingendes nicht erstarrendes Oel von schwankendem Siedepunkte, während im Fractionskölbchen eine schwarze Masse zurückblieb.

#### Formaldehyd und Dimethylanilin.

##### Tetramethyldiamidodiphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2$ .

Zur Darstellung wurden 19 Grm. Dimethylanilin in etwa 150 Grm. concentrirter Salzsäure gelöst, mit etwa 8 Grm. Methylal versetzt und unter Kühlung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die salzsaure Lösung, genau so wie beim Paratoluidinderivat behandelt, lieferte eine auf dem Wasser schwimmende ölige Schicht, die allmählich zu Krystallblättchen erstarrte. Dieselben hatten nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt  $91^{\circ}$ . Aus den alkoholischen Lösungen wird die noch gelöste Base am besten durch Zusatz von viel Wasser krystallinisch gefällt, wobei die vorher farblose Flüssigkeit einen violetten Schein annimmt. Beim Alkalisiren der noch mit salzsaurem Dimethylanilin vermischten salzsauren Lösung der Base tritt eine dunkelviolette Färbung ein, die allmählich bei weiterem Zusatz von Alkali unter Absetzung einer Oelschicht verschwindet. Beim Verjagen des

überschüssigen Dimethylanilins tritt am Rande der Schale wieder dieser schöne violette Farbstoff auf, der von Salzsäure mit gelber Farbe gelöst wird. Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich jedoch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die Ausbeute war nach der Reed'schen Methode trotz vieler angestellter Versuche sehr schwankend; fast quantitativ wurde sie beim Arbeiten am Rückflusskühler. Die Base ist nach einmaligem Umkrystallisiren fast rein und bildet schöne perlmutterglänzende Blättchen. Zu den Analysen wurde sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren, sowie Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure gereinigt.

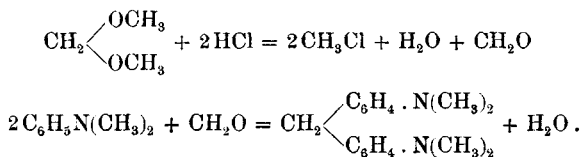
Analysen:

I. 0,1515 Grm. Substanz gaben 0,4452 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,1215 Grm. C und 0,1258 Grm. H<sub>2</sub>O, entspr. 0,01367 Grm. H.

II. 0,1746 Grm. Substanz gaben 0,5130 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,1399 Grm. C (Wasserbestimmung verunglückt.)

III. 0,3700 Grm. Substanz gaben 36,1 Ccm. feuchten N bei 18° und 752 Mm. Druck.

Den gefundenen Werthen gemäss ergibt sich die Formel C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>, wonach die Base in folgender Weise entstanden ist:



Berechnet für:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C <sub>17</sub> = 204	80,31 %	80,19 %	80,18 %	—
H <sub>22</sub> = 22	8,66 „	9,22 „	—	—
N <sub>2</sub> = 28	11,02 „	—	—	11,11 %
	254 99,99 %			

Nach dem Schmelzpunkt, der Analyse, sowie dem sonstigen Verhalten ist mit Sicherheit auf eine Identität dieses Körpers mit der Base zu schliessen, welche von Hanhart<sup>1)</sup> aus CCl<sub>4</sub> und CHCl<sub>3</sub> mit Dimethylanilin (Schmelz-

<sup>1)</sup> Ber. 12, 680.

punkt 88°) von Michler u. Moro<sup>1)</sup> aus Trichlormethylsulfonchlorid und Dimethylanilin, von Michler u. Salathé<sup>2)</sup> aus Dimethylanilin und Naphtalinsulfonchlorid, von O. Fischer<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Dimethylanilin, Methylal und Chlorzink im geschlossenen Rohre auf 100°—120° sowie aus Phtalsäurechlorid, Dimethylanilin und  $ZnCl_2$ <sup>3)</sup>, sowie von Doebner<sup>4)</sup> als Nebenprodukt bei der Bereitung von Malachitgrün und synthetisch aus  $CH_2J_2$  und Dimethylanilin erhalten wurde. Um sicher zu sein, dass der Base wirklich obiges Molekulargewicht zukommt und nicht ein höheres oder niedrigeres, was bei den Dimethylanilinbasen oft sehr schwer zu entscheiden ist, da hier die procentische Zusammensetzung und der Schmelzpunkt ganz verschieden constituirter Körper nur wenig von einander abweichen und meist nur Derivate oder Salze Verschiedenheiten erkennen lassen, wurde zur Darstellung einiger Derivate geschritten.

Ausser dem jodwasserstoffsaueren Salz, Platindoppelsalz und Jodmethylat, von denen jedoch in den oben angeführten Abhandlungen Schmelzpunkte nicht angegeben, sind weitere Derivate nicht bekannt. Es gelang mir nicht, das Platindoppelsalz, das allerdings von Michler u. Moro dargestellt worden ist, rein zu erhalten. Es wurden deshalb hauptsächlich, um einen Unterschied zwischen der obigen Base und der weiter unten beschriebenen ähnlichen Aethanbase festzustellen, das Pikrat und ein Produkt der Einwirkung von Eisessig und concentrirter Salpetersäure auf die Base untersucht, deren Darstellung und Analysen hier folgen mögen.



Versetzt man die heisse alkoholische oder ätherische Lösung der Base mit einer gleichfalls heissen alkoholischen oder ätherischen Pikrinsäurelösung, so setzt sich nach kurzer Zeit das anfangs amorph gefällte Pikrat in ein krystallinisches um. Zur Analyse wurde es längere Zeit mit Alkohol

---

<sup>1)</sup> Ber. 12, S. 1170.

<sup>2)</sup> Das. 1789.

<sup>3)</sup> Ann. 206, 105. 106.

<sup>4)</sup> Ber. 12, S. 810.

## 240 Tröger: Ueber einige mittelst nascirenden

gewaschen und nach dem Erhitzen im Luftbade auf  $110^{\circ}$  im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Produkt verpufft sehr leicht und schmilzt bei  $178^{\circ}$ .

0,1145 Grm. Substanz gaben 0,2046 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,0558 C und 0,0476 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,00529 Grm. H.

Diese Zahlen stimmen auf ein Pikrat aus 2 Mol. Pikrinsäure und 1 Mol. Base von der Formel  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_{14}$ .

Berechnet für:	Gefunden:
C = 48,87 %	48,73 %
H = 3,93 „	4,62 „

### Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Base $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ .

Fügt man zu der schön tiefblau gefärbten Eisessiglösung der Base concentrirte Salpetersäure, so tritt bereits bei dem ersten Tropfen Entfärbung ein und die Lösung nimmt bei weiterem Zusatz von concentrirter Salpetersäure eine schwach gelbe Färbung an. Wird die so erhaltene Lösung erhitzt, so wird sie nach einiger Zeit tiefer gelb und schliesslich dunkelroth, während unter Entwicklung von rothen Dämpfen heftige Gasentwicklung eintritt, die auch ohne Erhitzen sich fortsetzt. Man fährt mit Erwärmen fort, so lange noch rothe Dämpfe entweichen und erhält dann beim Erkalten ein Produkt in hellgelben, schön glänzenden, kurzen Prismen, die in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Eisessigs sich als vollständig unlöslich erweisen und zur Analyse mit Alkohol längere Zeit gewaschen und dann im Luftbade bei  $90^{\circ}$  getrocknet wurden.

#### Analysen:

I. 0,0865 Grm. Substanz gaben 0,1235 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,03368 Grm. C und 0,0300 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,00333 Grm. H.

II. 0,1337 Grm. Substanz gaben 0,1903 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,0519 Grm. C und 0,0462 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,00513 Grm. H.

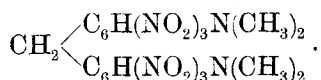
III. 0,0838 Grm. Substanz gaben 15,7 Ccm. feuchten N bei  $16^{\circ}$  und 752 Mm. Druck.

Die aus jenen Analysen erhaltenen Werthe führen zu der Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_{12}$ .



Berechnet für:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
$C_{12} = 204$	38,93 %	38,94	38,82	—
$H_{16} = 18$	3,05 „	3,85	3,88	—
$N_8 = 112$	21,37 „	—	—	21,49
$O_{12} = 192$	36,64 „	—	—	—
	<hr/>			
	524 99,99 %			

Das Produkt erweist sich somit als Hexanitroprodukt der Base von der Zusammensetzung:



Nachdem so der genügende Beweis geliefert war, dass jene Base  $C_{17}H_{22}N_2$  Tetramethyldiamidodiphenylmethan ist, war es von Interesse, die Verschiedenheit dieser Methanbase mit einem von mir bereits früher dargestellten, bis jetzt noch nicht bekannten analogen Derivate des Aethans nachzuweisen. Obgleich dasselbe kein Condensationsprodukt des Methylals und Dimethylanilins ist, steht es doch mit der eben beschriebenen Base im engsten Zusammenhange und unterscheidet sich im Krystallsystem, Schmelzpunkt und Verhalten gegen Reagentien davon fast gar nicht, sondern einzig und allein durch ihre Salze und Derivate.

#### Tetramethyldiamidodiphenyläthan. $C_{18}H_{24}N_2$ .

Zur Darstellung dieser Base wurden ungefähr 40—50 Grm. Dimethylanilin und 20—30 Grm. Schwefelkohlenstoff in einer zur Lösung gerade hinreichenden Menge Alkohol gelöst, hierauf Zinkstaub zugesetzt und allmählich concentrirte Salzsäure an der Gefäßwandung hinabgegossen, so dass die Salzsäure möglichst gut mit dem sich zu Boden setzenden Zinkstaub in Berührung kommt. Es findet bald heftige Wasserstoffentwicklung statt, während stark nach Mercaptan riechende Dämpfe entweichen. Umschütteln des Kolbens verhindert die Gasentwicklung, da in diesem Falle der Zinkstaub von einer Schicht des aufgelösten Dimethylanilins umgeben wird und so der weiteren Einwirkung der

242 Tröger: Ueber einige mittelst nascirenden

Salzsäure widersteht. Hat die Gasentwicklung nachgelassen, so wird das Produkt am Rückflusskühler, dessen offenes Ende durch eine Quecksilbersäule von 25—30 Cm. Höhe abgeschlossen ist, einige Stunden erhitzt. Hierauf wird auf dem Wasserbade der überschüssige Schwefelkohlenstoff, sowie Alkohol entfernt, das Produkt sammt Zinkstaub mit Wasser in eine Schale gespült, mit kohlensaurem Natrium alkalisirt, und das unveränderte Dimethylanilin über freiem Feuer weggejagt. Es hinterbleibt nunmehr eine braune Oelschicht, die beim Erkalten zu grossen quadratischen Blättern erstarrt. Dieselben werden mechanisch entfernt, der Zinkstaub dann abfiltrirt und an der Luft getrocknet, wobei die letzten Reste des noch flüssigen Oeles erstarren. Die im Zinkstaub fein vertheilte Base wird durch Extrahiren mit Aether gewonnen. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Base in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 87°. Die Base ist genau wie obige aus Dimethylanilin, Methylal und Salzsäure erhaltene in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie verdünnten Säuren löslich, unlöslich in Wasser und ist geneigt, denselben violetten Farbstoff wie das Methanderivat zu bilden. — Während dieses beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure Chinongeruch erzeugt, war dieser bei gleicher Behandlung der neuen Base nicht wahrnehmbar.

Zur Analyse wurde die letztere pulverisirt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Analysen:

I. 0,2498 Grm. Substanz gaben 0,7363 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,2008 Grm. C und 0,2026 Grm. H<sub>2</sub>O, entspr. 0,0225 Grm. H.

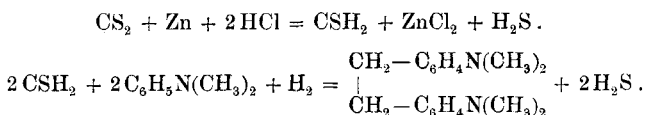
II. 0,2713 Grm. Substanz gaben 24,7 Ccm. feuchten N bei 12° und 757 Mm. Druck.

Die erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>.

Berechnet für:		Gefunden:	
		I.	II.
C <sub>18</sub> = 216	80,59 % C	80,39	—
H <sub>24</sub> = 24	8,95 „ H	9,00	—
N <sub>2</sub> = 28	10,45 „ N	—	10,62
	<hr/> 268		
	99,99 %		

Diese Verbindung ist nach Zusammensetzung und Entstehungsweise ein Derivat des Diphenyläthans. Zur Erklärung

ihrer Bildung aus Schwefelkohlenstoff, Dimethylanilin und nascirendem Wasserstoff können folgende Gleichungen dienen:



Platindoppelsalz  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2 \cdot (\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Zur Darstellung des Platindoppelsalzes wurde die salzsaure Lösung der Base mit wässrigem Platinchlorid versetzt und zur Concentration eingedampft. Auf Zusatz von Alkohol zu der concentrirten wässrigen Lösung scheidet sich ein rothgelber, flockiger Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen unter Alkohol sich in einen Filz von feinen Nadeln verwandelt; sie sind krystallwasserfrei. Bei starkem Erhitzen war Chinolingeruch bemerkbar. Das Doppelsalz hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2(\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ .

Analysen:

I. 0,0845 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0240 Grm. Platin.

II. 0,1316 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0378 Grm. Platin.

Berechnet für:	Gefunden:	
	I.	II.
Pt = 28,61 %	28,42 %	28,72 %

Pikrat  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH})_2$ .

Das Pikrat wird erhalten durch Erhitzen der alkoholischen Lösung der Base mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, wobei 1 Mol. Base mit 2 Mol. Pikrinsäure in Verbindung tritt. Nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle vom Schmelzpunkt  $190^\circ$  aus, die zur Analyse mit kaltem Alkohol gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Analysen:

I. 0,1561 Grm. Substanz gaben 0,284 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,07745 Grm. C und 0,0657 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. 0,0073 Grm. H.

II. 0,2383 Grm. Substanz gaben 0,4327 Grm.  $\text{CO}_2$ , entsprechend 0,11801 Grm. C. Wasserbestimmung verunglückt.

## 244 Tröger: Ueber einige mittelst nascirenden

Die Analysen führen zu der Formel  $C_{30}H_{30}N_8O_{14}$ .

Berechnet für:		Gefunden:	
		I.	II.
$C_{30} = 360$	49,56 %	49,61	49,52
$H_{30} = 30$	4,13 „	4,67	—
$N_8 = 112$	—	—	—
$O_{14} = 224$	—	—	—
<hr/>			
	726		

### Jodmethylat $C_{18}H_{24}N_2 \cdot CH_3J$ .

Die Base wurde zu diesem Zwecke mit Jodmethyl bis zu ihrer Lösung erhitzt. Sobald diese Lösung erkaltet war, setzte sie einen weissen, krystallinischen Niederschlag ab, der zunächst durch Abpressen und dann durch Kochen mit Wasser von dem überschüssigen Jodmethyl befreit wurde. Ist die Lösung klar geworden, so wird sie zur Entfernung der letzten anhaftenden Theilchen von Jodmethyl filtrirt, wobei dieses auf dem angefeuchteten Filter zurückbleibt, das Jodmethylat jedoch zu krystallinischen Blättchen beim Erkalten erstarrt. Dieselben werden abfiltrirt und im Luftbade bei  $90^{\circ}$  getrocknet.

Analyse:

0,4840 Grm. Substanz gaben 0,2850 Grm. AgJ, entsprechend 0,1536 Grm. J.

Berechnet für:	Gefunden:
30,98 % J	31,73 %

Ausser diesem Monojodmethylat scheint noch eine Verbindung der Base mit 2 Mol. Jodmethyl zu existiren.

### Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Tetramethyldiamidodiphenyläthan.

Löst man die Base in Eisessig und erwärmt diese Lösung mit concentrirter Salpetersäure, so lange unter Gasentwicklung rothe Dämpfe auftreten, so scheiden sich beim Erkalten dieser anfangs schwach gelb, zuletzt jedoch ziemlich dunkelroth gefärbten Lösung schwach gelbliche, nadelförmige Krystalle aus. Das so erhaltene Produkt wurde abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und im Luftbade bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

Analysen:

I. 0,1608 Grm. Substanz gaben 0,2357 Grm. CO<sub>2</sub>, entsprechend 0,06428 Grm. C und 0,0517 Grm. H<sub>2</sub>O, entspr. 0,00573 Grm. H.

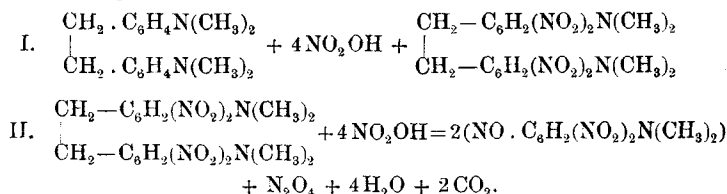
II. 0,1381 Grm. Substanz gaben 28 Ccm. feuchten N bei 13° und 752 Mm. Druck.

III. 0,1165 Grm. Substanz gaben 24 Ccm. feuchten N bei 18° und 749 Mm. Druck.

Die Analysen stimmen aber auf die Formel C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>.

Berechnet für:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
C <sub>7</sub> = 96	40,00 %	39,90	—	—
H <sub>8</sub> = 8	3,33 „	3,57	—	—
N <sub>4</sub> = 56	23,33 „	—	23,70	23,44
O <sub>5</sub> = 80	33,33 „	—	—	—
	<hr/> 240			
	99,99 %			

Das Produkt<sup>1)</sup> zeigt die Liebermann'sche Nitroso-reaction und kann nach seiner durch die Analyse ermittelten Zusammensetzung als ein Dinitronitrosodimethylanilin aufgefasst werden, dessen Entstehung durch nachfolgende Gleichung versinnlicht ist:



Versuche über die Condensation gebromter Aniline mit nascirendem Formaldehyd sind noch im Gange.

Leipzig, im Juni 1887.

<sup>1)</sup> Ganz verschieden von diesem Produkt ist das durch directe Einwirkung von Salpetersäure auf die Base erhaltene Nitroprodukt. Das selbe wurde bei Ausschluss der atmosphärischen Luft, was durch eine Kohlensäureatmosphäre erreicht wurde, aus heisser Salpetersäure beim allmählichen Erkalten in dunkelgelben, undurchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 190° erhalten. Die Verbrennung differirte nur wenig von der des oben beschriebenen Dinitronitrosodimethylanilins, während die Stickstoffbestimmungen die Zahlen 22,7% und 22,26% ergaben. Mit Zinn und Salzsäure bildet es ein Zinndoppelsalz der Amidoverbindung. Weitere Untersuchungen mussten wegen Mangels an Substanz aufgegeben werden.